

Е. С. ЛАПТЕВА,
Т. С. ЮСУПОВ,
А. С. БЕРГЕР



**ИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ИЗМЕНЕНИЯ
СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ
В ПРОЦЕССЕ
МЕХАНИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
СИБИРСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Выпуск 493

Е. С. ЛАПТЕВА,
Т. С. ЮСУПОВ, А. С. БЕРГЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук Д. В. Калинин



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск·1981

УДК 549.6 : 541.12.03+622.736

Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации.— Новосибирск: Наука, 1981.

Монография представляет собой первую укрупненную работу, посвященную механической активации слоистых силикатов. На основе использования современных физических методов анализа показано, что тонкое диспергирование приводит к глубоким физико-химическим и структурным изменениям минералов и позволяет регулировать реакционную способность твердых тел.

Работа представляет значительный теоретический и практический интерес для широкого круга специалистов, занимающихся вопросами физико-химии минералов и технологии полезных ископаемых.

Ил. 44, табл. 11, библиогр. 139.

Одним из современных методов интенсификации химических процессов с участием твердых тел является их механическая активация, осуществляемая в аппаратах-измельчителях различных конструкций. Она обуславливает существенные изменения их физико-химических свойств, в том числе рост реакционной способности за счет образования мелкодисперсных частиц с повышенной поверхностной энергией и, главным образом, возникновения дефектов в кристаллической решетке твердого вещества [Болдырев, Аввакумов, 1971].

В недавно вышедшей в свет монографии [Аввакумов, 1979] обобщены известные сведения об основных закономерностях диспергирования твердых тел, механизме инициирования механохимических реакций, структурных превращениях и изменении реакционной способности механически активированных твердых тел, а также механохимических реакциях различного типа: разложения, соединения, обмена и др. Фактический материал, лежащий в основе обобщений монографии, почти целиком относится к неорганическим веществам достаточно простого химического состава: оксиды, галогениды, сульфиды металлов и соли неорганических кислот (карбонаты, сульфаты). Из числа соединений сложного состава с химическими связями различной природы рассмотрены данные лишь для двух природных минералов — фторапатита и пиррохлора.

Сведения о процессах механической активации чрезвычайно многочисленных и разнообразных по составу и структуре природных и синтетических силикатов в настоящее время носят ограниченный характер. Относительно детально и разносторонне изучен процесс механической активации кварца, который в работах различных исследователей у нас и за рубежом используется в качестве модельного объекта для получения сопоставительных и сравнительных данных.

Не вызывает сомнения, что в процессах механической активации твердых веществ важную роль играют структурные факторы. Для силикатных минералов это — тип ведущего

электроотрицательного элемента или радикала, определяющего основной структурный мотив, распределение наиболее прочных химических связей в структуре и характер доминирующей связи [Поваренных, 1966].

С учетом этого исследование процессов механической активации силикатных минералов целесообразно осуществлять в рамках определенных структурных классов (островные, каркасные, цепочечные и другие силикаты).

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования процессов механической активации минералов, принадлежащих к классу слоистых силикатов,— каолинита, лепидолита, хлорита, которые в первом приближении могут рассматриваться как модельные представители этого класса силикатов со слоистыми структурами определенных типов.

Авторы выражают глубокую признательность члену-корреспонденту АН СССР В. В. Болдыреву за постановку исследования и полезные советы; Д. К. Архипенко, В. Н. Столповской, Т. Н. Григорьевой, Т. А. Корневой, Н. П. Коцупало, В. А. Пушняковой, Л. Т. Менжерес за большую помощь при выполнении экспериментальной части работы; Д. В. Калинин за редактирование книги, а также А. С. Колосову, М. Я. Щербаковой и Н. П. Томилову за просмотр рукописи и ценные замечания при подготовке ее к изданию.

Класс природных силикатов в целом, включая собственно силикаты, а также боро-, алюмо-, берилло-, титано-, цирконо- и ураносиликаты, является самым обширным среди других классов минералов. Он объединяет 409 минеральных видов, в составе которых принимает участие 41 видообразующий элемент; важнейшие из числа этих элементов — Si, O, H, Al, Ga, Ca, Na, Fe, Mg, Mn, K.

подавляющее большинство силикатов принадлежит к числу соединений с промежуточным, полуковалентным, типом связи. Это касается главным образом кремниво-кислородных связей $Si-O$, $Si-O-Si$, в то время как связи $Me-O$ имеют существенно ионный характер.

Состояние химических связей и физико-химические параметры процессов образования силикатов в природных условиях способствуют широкому проявлению изоморфизма как изо-, так и гетеровалентного типа. Особую роль играют элементы (Al, Ga, Fe^{3+} , B, Zn, Mg и др.), изоморфно замещающие кремний в тетраэдре $[SiO_4]^{4-}$ — элементарном координационном полиэдре пространственных структур силикатов. Изоморфное замещение типа $Si \rightarrow Me$ оказывает значительное влияние на величину отрицательного заряда кремниво-кислородного радикала и, как следствие, на состав и соотношение положительно заряженных ионов, компенсирующих отрицательный заряд радикала [Поваренных, 1966].

Слоистые силикаты широко распространены в природе. Они разделены на ряд структурных групп по принципу сходства главных структурных фрагментов у минералов, входящих в состав данной группы. Это — группы каолинита, монтмориллонита, хлорита, вермикулита, слюд (к этой группе принадлежит лепидолит), глинистых серпентиновых минералов [Брэгг, Кларингбулл, 1967].

Среди многочисленных слоистых силикатов в качестве объектов настоящего исследования выбраны такие, которые обладают представительным составом и строением повторяющегося слоя, характерными для определенных слоистых структур типа 1:1, 2:1 и 2:2 (каолинит, лепидолит, хлорит со-

ответственно). Этот выбор не случаен, поскольку механохимическая активация указанных минералов представляет интерес не только с точки зрения механизма их деструкции, но и в практическом отношении как способ интенсификации технологии их переработки.

По отношению к каждому из названных слоистых силикатов осуществлен общий подход: изучены 1) структурные изменения, происходящие в процессе их механической активации в воздушной и водной средах; 2) природа и последовательность фазовых превращений при высокотемпературном обжиге продуктов активации; 3) реакционная способность активированных минералов при гидрохимическом взаимодействии с водными растворами минеральных кислот и гидроксида натрия. Это позволило выявить общие закономерности процессов механической активации слоистых силикатов и дать рекомендации по практическому использованию полученных результатов.

**СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ
(КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ)**

Известно [Поваренных, 1966], что важнейшим аналогом кремния в структурах силикатов является алюминий. При условии идентичности кристаллохимических позиций атомов Si и Al (например, в качестве центральных атомов тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$), сочленение координационных полиэдров в структурах силикатов осуществляется через общие вершины* двух соседних многогранников. В результате этого, как правило, образуются каркасные или слоистые структуры.

Для более детальной классификации соединений в рамках самого обширного класса силикатов важное значение имеет координационное число (к. ч.) элемента по кислороду [Соболев, 1949]. Как правило, собственно силикатами являются те соединения, в структурах которых элемент (обычно металл) выполняет роль катиона, т. е. не входит в состав кремниво-кислородного радикала и имеет к. ч. $\neq 4$. Если атом кремния изоморфно замещен атомом элемента (к. ч. = 4), то последний входит в состав комплексного отрицательно заряженного кремния — элементокислородного радикала. В зависимости от природы элемента, участвующего в замещении $\text{Si} \rightarrow \text{Э}$, образуются алюмо-, галло-, ферросиликаты и т. п. В общем случае в слоистых структурах одновременно могут реализоваться оба вышеописанных варианта, по крайней мере для замещений $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$, Ga. Однако в ряде случаев координация металла по кислороду не играет столь решающей роли, сколько способ сочленения координационного полиэдра металла с кремниво-кислородными радикалами. Так, например, при одном и том же к. ч. = 4 бериллий может образовывать силикаты Be и бериллосиликаты других металлов [Поваренных, 1966].

Основные принципы построения слоистых структур на базе идеализированной модели Полинга достаточно детально изложены У. Л. Брэггом и Г. Ф. Кларингбуллом (1967).

Для слоистых силикатов типичны пластинчатая морфоло-

* Но не через ребра или грани.

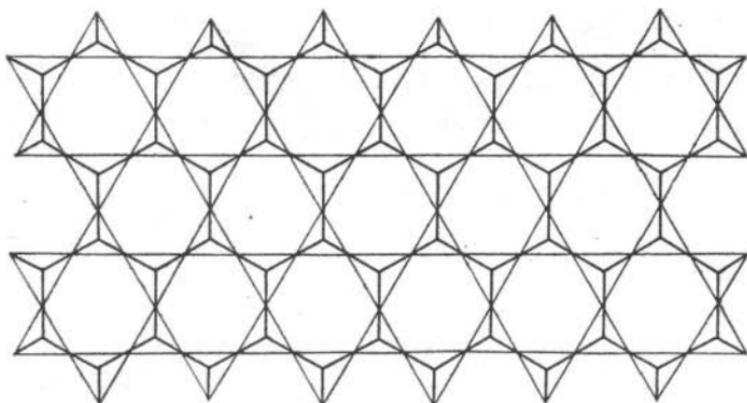


Рис. 1. Гексагональная сетка из SiO_4 -тетраэдров в структуре слюды (тальковая сетка $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{2-}$ [Поваренных, 1966]).

гия кристаллов, наличие хорошей спайности и гексагональной симметрии или ее элементов. Черты сходства в структурах слоистых силикатов обусловлены тем, что в их основе лежат сетки из $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, связанных через общие вершины в гексагональный мотив. В качестве примера на рис. 1 показана гексагональная сетка из кремниево-кислородных тетраэдров в структурах слюд.

СТРУКТУРА КАОЛИНИТА

[Брэгг, Кларингбулл, 1967; Годовиков, 1975]

Состав минерала близок к валовой эмпирической формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, идеальная кристаллохимическая формула $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ — силикат алюминия. Пространственная группа $C_i^1 = C1$; параметры элементарной ячейки, включающей две формульные единицы ($Z=2$) — $a=5,14\text{Å}$, $b=8,93\text{Å}$; $c=7,37\text{Å}$; $\alpha=91,8^\circ$; $\beta=104,7^\circ$; $\gamma=90^\circ$.

Характерная особенность каолинита и минералов его группы — сочетание двух сеток: гексагональной из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ (тетраэдрическая сетка) и наложенной на нее сетки из октаэдров $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ (октаэдрическая сетка), образующих в совокупности так называемый каолинитовый слой с соотношением тетра- и октаэдрической сеток, равным 1:1.

Л. Полинг впервые сформулировал принцип геометрического соответствия горизонтальных размеров в плоскости $ab \perp$ оси C тетра- и октаэдрических сеток в рамках единой слоистой структуры, которым определяется степень искажения межатомных расстояний при сочленении сеток в слоевом

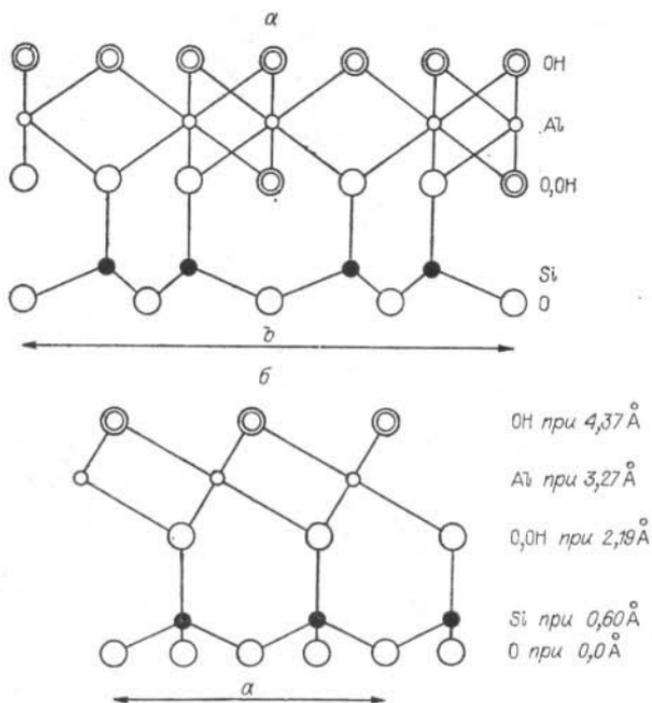


Рис. 2. Двойной силикатный слой в структуре каолинита в проекциях, перпендикулярных осям a и b [Брегг, Кларингбулл, 1967].

пакете, а также принципиальная возможность (или невозможность) такого сочленения для двух конкретных сеток. Он же впервые сделал допущение, что октаэдрическая сетка в структуре каолинита подобна аналогичной сетке в структуре гидраргиллита $Al(OH)_3$: в первом случае длины осей

равны: $a \sim 5,1$; $b \sim 8,9$, а во втором — $a \sim 5,1$; $b \sim 8,6$ Å. Подобное соответствие обеспечивает соединение сеток при незначительном изменении межатомных расстояний. Схема строения каолинитового слоя в двух проекциях представлена на рис. 2.

Вышеописанное строение этого слоя обуславливает его ярко выраженный полярный характер. При упаковке в структуру слои связываются очень слабыми силами и проявляют тенденцию к изгибу, которая, возможно, обуславливает очень небольшие размеры и несовершенство кристаллов каолинита. Структура природных образцов каолинита всегда не полностью упорядочена. Для оценки степени ее упорядоченности имеется количественный критерий (индекс упорядоченности — ИУ), предложенный Бэйтсом и Хинкли [Bates, Hinkley, 1959] и усовершенствованный последним из указанных авторов [Hinkley, 1963]. Метод расчета ИУ основан на

учете соотношения абсолютных значений интенсивностей рефлексов 110 и 111 на рентгенограммах образцов каолинита.

СТРУКТУРА ЛЕПИДОЛИТА

[Поваренных, 1966; Брэгг, Кларингбулл, 1967;
Рождественская, Франк-Каменецкий, 1976]

Лепидолит принадлежит к группе слюд и обладает близким структурным сходством с биотитом и циннвальдитом. Благодаря изоморфным замещениям каждый из указанных минералов имеет ряд разновидностей, в частности, известно несколько разновидностей лепидолита: Rb-лепидолит, Cs-лепидолит, OH-лепидолит, Fe-лепидолит.

Идеальная кристаллохимическая формула по У. Л. Брэггу и Г. Ф. Кларингбуллу — $K \{Li_2Al[Si_4O_{10}](F, OH)_2\}$. Поскольку в составе лепидолита отмечается постоянная нехватка лития, А. С. Поваренных предлагает формулу $K[Li_{2-x}Al_{1+x}(Al_{2x}Si_{4-2x}O_{10})F_2]$, где переменные значения «х» находятся в интервале 0—0,5. Согласно первой из вышеприведенных формул, атомы Al входят в состав только октаэдрических сеток слоистой структуры лепидолита, согласно второй — они распределены между окта- и тетраэдрическими сетками.

Лепидолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=5,3 \text{ \AA}$; $b=9,2 \text{ \AA}$; $c=10,2 \text{ \AA}$; $\beta=100^\circ$, $Z=2$. Пространственная симметрия $C_s^3 - C_m$, политипные модификации $1M$, $2M_2$ и др.

До настоящего времени лепидолит не был объектом специального структурного исследования, но, исходя из имеющихся данных о структурах слюд, можно составить представление об основных фрагментах структуры лепидолита.

Общие положения о структуре слюд базируются на модели Л. Полинга, который установил последовательность чередования сеток, основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа. Схема строения слюд включает важный структурный фрагмент — двойной силикатный слой. Он образуется из гексагональных тетраэдрических сеток, которые налагаются друг на друга таким образом, что вершины $[SiO_4]$ -тетраэдров обращены внутрь слоя, а основания тетраэдров образуют верхнюю и нижнюю внешние поверхности двойного силикатного слоя. При таком наложении тетраэдрических сеток внутри двойного силикатного слоя образуются полости, в которых располагаются атомы металлов (обычно Al, Mg) с к. ч.=6. Таким образом, соотношение тетра- и октаэдрических сеток в двойном силикатном слое равно 2:1. Структуры слюд представляют собой определенную последовательность двойных силикатных слоев, в межслоевых про-

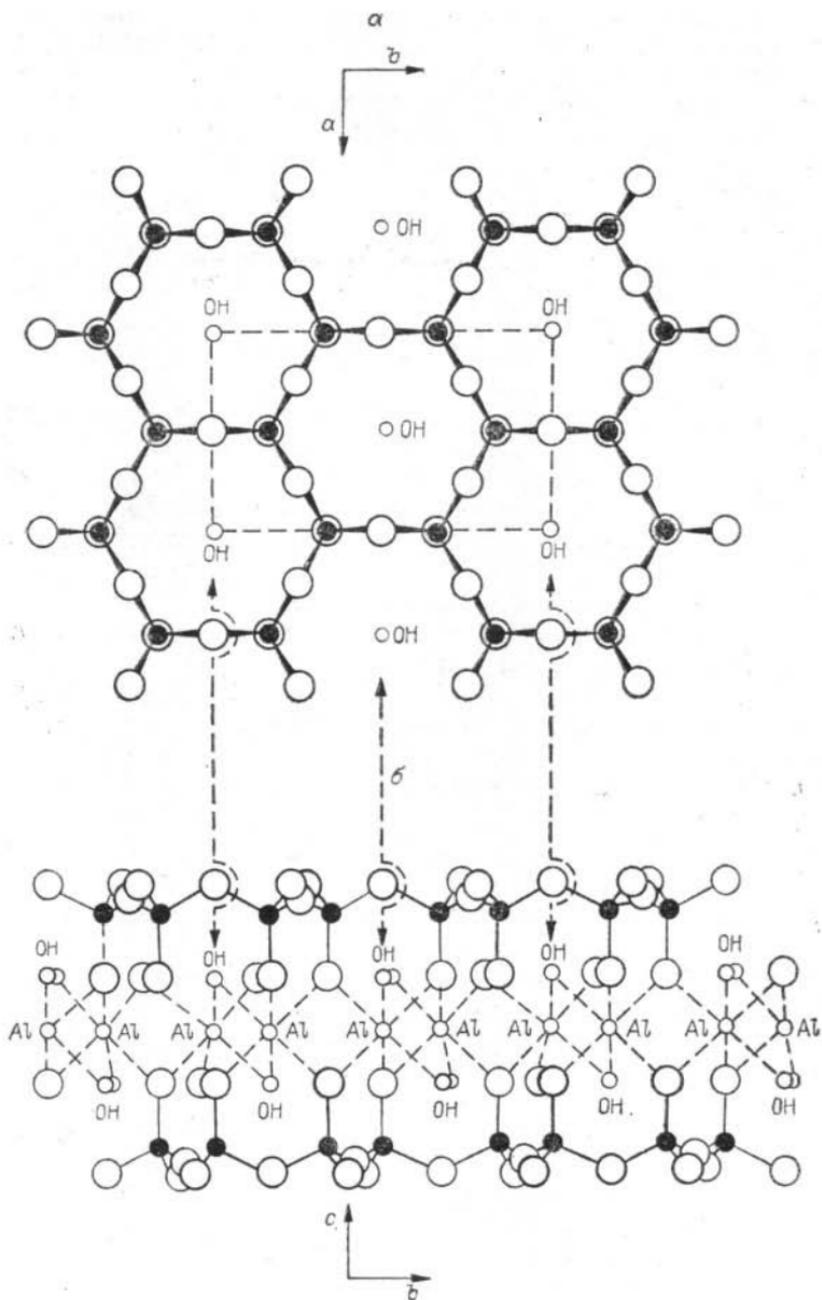


Рис. 3. Фрагменты структуры слюды: гексагональная сетка с ионами OH^- в центре каждого гексагонального кольца (а); вид сбоку на две гексагональные сетки, образующие двойной силикатный слой (б) [Брэгг, Кларингбулл, 1967].

межутках располагаются атомы калия или натрия. На рис. 3 показана отдельная гексагональная сетка в структуре слюды с ОН-группами в центре каждого гексагонального кольца, расположенными в плоскости вершин тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Здесь же представлен вид сбоку на двойной силикатный слой, показаны относительная ориентировка тетраэдрических сеток и места расположения атомов металлов с шестерной координацией по кислороду.

Для слюд характерно крайнее разнообразие изоморфных замещений, что делает принципиально и практически невозможным использование понятия «конечных членов» ряда образующихся твердых растворов. Для слюд оно заменено представлением о числе атомов различных сортов в одной элементарной ячейке. На основе данных рентгеноструктурного анализа установлено, что общее число атомов кислорода или суммарное количество атомов кислорода и фтора в структурной ячейке слюд постоянно и в пределах ошибки определения всегда равно 12, в то время как число атомов других элементов может меняться в широких пределах. Так, в составах элементарных ячеек трех образцов лепидолита из разных месторождений атомы различных элементов содержатся в следующих количествах: 13,6—14,8 Si; 3,8—4,4 Al; 0—0,2 Fe^{3+} ; 0—11,0 Fe^{2+} ; 5,6—6,3 Li; 0,5—1,1 Na; 3,3—4,2 K; 2,1—9,8 H; 10,6—11,9 O; 12,0—12,1 $\Sigma\text{O}+\text{F}$. Естественно, что переменный состав лепидолита отражается на значениях параметров элементарной ячейки и плотности минерала.

В идеализированной структурной модели слюд все координационные полиэдры и гексагональные тетраэдрические сетки рассматривались как геометрически правильные, положение катионов в них — как центральное; координационное число межслоевых катионов по кислороду принималось постоянным и равным 12. Современные представления о структуре слюд, не отрицая принципиальной правильности идеальной базовой модели, учитывают искажения основных структурных элементов: разворот $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в гексагональной сетке и ее гофрировку; неравноценность среднего межатомного расстояния (октаэдрический катион-кислород в октаэдрической сетке и его зависимость от степени упорядоченности расположения октаэдрических катионов); переменную координацию катионов межслоевого промежутка по кислороду; переменные значения межатомного расстояния межслоевой катион — кислород и высоты межслоевого промежутка. С учетом этих искажений рассматриваются составы и структурные характеристики основных фрагментов кристаллических решеток слюд [Рождественская, Франк-Каменецкий, 1976]. Для лепидолита вариации составов основных структурных элементов характеризуются следующим образом: тетраэдрическая сетка — $\text{Si}_{3,36}\cdot\text{Al}_{0,64}$ или $\text{Si}_{3,39}\cdot\text{Al}_{0,61}$; ок-

таэдрическая сетка ($Al_{0,63} \cdot Li_{0,37}$) в цис-октаэдрах; ($Li_{0,95} \cdot Al_{0,05}$) в транс-октаэдрах или ($Al_{0,15} \cdot Li_{0,35}$)₂ и [$Li_{0,35} \cdot Al_{0,10} \cdot (Fe, Mn, Mg)$ 0,5□_{0,40}] в цис- и транс-октаэдрах соответственно; межслоевой промежуток — $K_{0,88} \cdot Na_{0,06} \cdot Rb_{0,05} \cdot Ca_{0,01}$. Понятно, что для образцов лепидолита ранее не исследованных месторождений возможны отклонения от указанных пределов.

СТРУКТУРА ХЛОРИТА

[Брэгг, Кларингбулл, 1976]

К группе хлорита, кроме него самого, относятся другие магниезильные и железистые силикаты, в частности пеннин и клинохлор. Хлориты проявляют сходство со слюдами, обладая хорошей базальной спайностью и псевдогексагональной симметрией. В отличие от слюд в составах хлоритов содержится меньше щелочных металлов и больше гидроксильных групп. Их чешуйчатые агрегаты мягче пластинчатых кристаллов слюд и, не обладая эластичностью последних, легко крошатся при механическом воздействии. Идеальная кристаллохимическая формула хлорита $Al_2Mg_5[Si_3O_{10}](OH)_8$. Для него известны, по крайней мере, 4 модификации с различным числом слоев, в элементарной моноклинной ячейке. Три из них — модификации А, С, Д с пространственной симметрией $C1$ имеют параметры ячейки $a = \text{const} = 5,3\text{Å}$; $b = \text{const} = 9,2\text{Å}$; $c = 14,3\text{Å}$; $28,6\text{Å}$; $42,6\text{Å}$ и $\beta = 97^\circ 6'$; $97^\circ 6'$; $86^\circ 0'$ соответственно. Модификация В характеризуется теми же размерами элементарной ячейки, что и модификация А, но отличается группой симметрии — $C2/m$.

Структура хлорита состоит из чередующихся слюдяных (тальковых) и бруситовых слоев. Последовательность слоев $Mg(OH)_2$, связанных слабыми водородными связями, в структуре хлорита аналогична их взаимному расположению в структуре брусита (рис. 4). Как и для слюд, в структуре хлорита наблюдаются смещения между нижней и верхней поверхностями тальковых слоев на расстояние, равное $a/3$, под углами $60, 120, 180, 240$ и 300° . Это, однако, не влияет на способ сочетания с расположенными между ними бруситовыми слоями. Относительное расположение талькового и брусит-

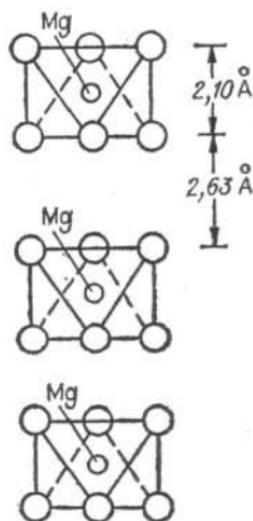


Рис. 4. Схема последовательности слоев в структуре брусита [Брэгг, Кларингбулл, 1967].

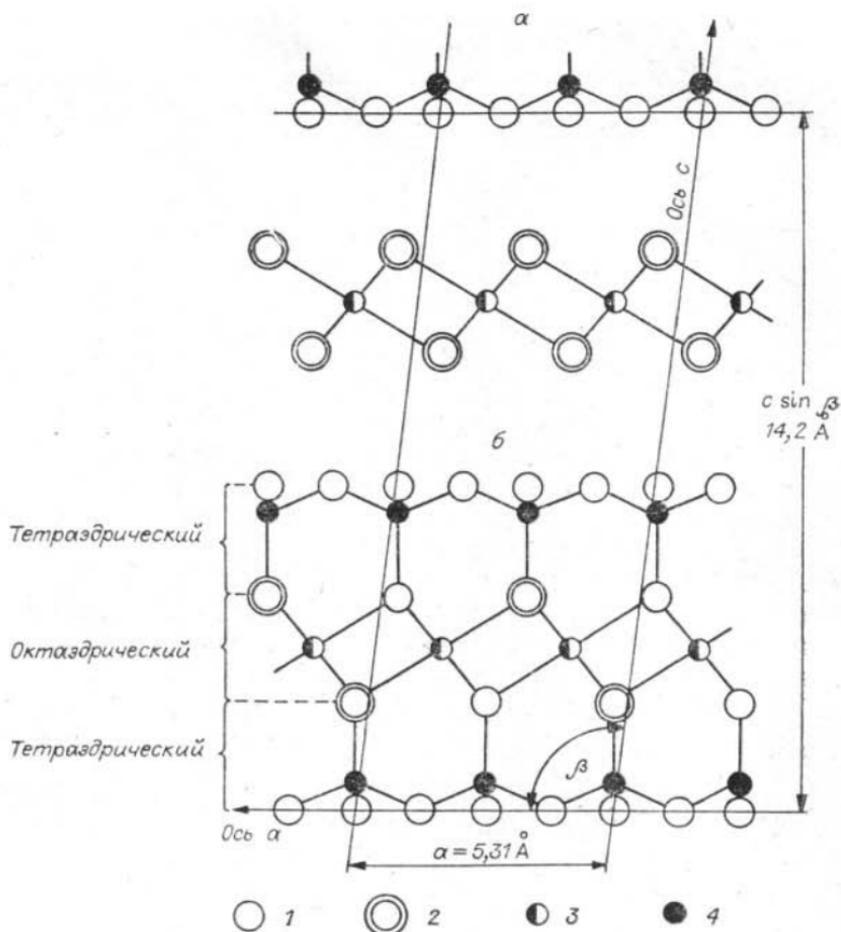


Рис. 5. Структура хлорита в проекции на плоскость 010 [Брэгг, Кларингбулл, 1967].
 а — бруситовый слой $X_{m/2}(OH)_6$;
 б — тальковый слой $X_{m/2}Y_4O_{10}(OH)_2$;
 1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — X; 4 — Y.

тогового слоев в структуре хлорита иллюстрирует рис. 5. Как видно из рис. 5, соотношение тетра- и октаэдрических сеток в слоевом пакете хлорита равно 2:2. Относительные размеры каждой из сеток зависят от природы и степени изоморфных замещений. Соответствие геометрических размеров сеток из $[SiO_4]$ -тетраэдров и $[MgO_6]$ -октаэдров достигается разворотом кремниво-кислородных тетраэдров относительно их идеальных позиций.

В заключение краткого обзора данных по структурным характеристикам слоистых силикатов, исследованных в настоящей работе, на рис. 6 приводим схемы их структур, из сравнения которых с учетом вышеизложенного ясно видны черты

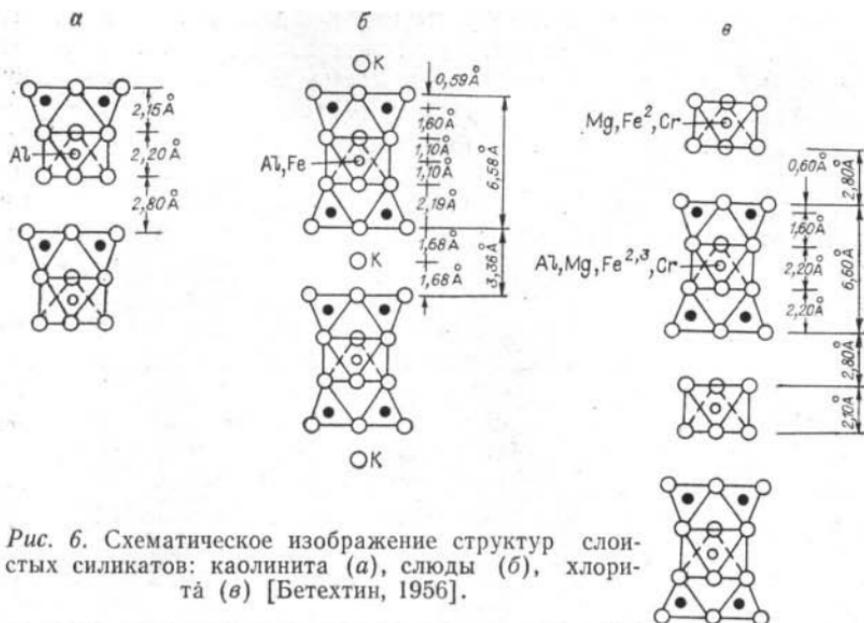


Рис. 6. Схематическое изображение структур слоистых силикатов: каолинита (*а*), слюды (*б*), хлорита (*в*) [Бетехтин, 1956].

сходства и различия при переходе от наиболее простой структуры каолинита к структуре хлорита.

Глава 2

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАОЛИНИТА

В настоящее время механохимия является интенсивно развивающейся специализированной областью химии твердого тела, пограничной с физикой твердого тела и структурной химией.

Известно, что процесс диспергирования твердых тел в измельчителях-активаторах приводит не только к уменьшению размеров частиц измельчаемого вещества, но и к глубоким физико-химическим преобразованиям: нарушениям исходной структуры вплоть до достижения рентгеноаморфного состояния; образованию качественно новой поверхности частиц, в том числе возникновению пластических деформаций и точечных дефектов, разрыву химических связей и появлению свободных радикалов, что в конечном счете обуславливает повышение реакционной способности твердых веществ [Петерс, 1966; Ходаков, 1972; Болдырев, 1972; Аввакумов, 1979].

Вследствие относительной молодости механохимии ее терминология не является строго регламентированной. Совокупность явлений, сопровождающих процессы измельчения твердых тел в активаторах, называют механической активацией, а химические реакции, инициируемые механическим воздействием на твердое вещество,— механохимическими [Шрадер, 1969]. Иногда термином «механохимический» пользуются для описания суммарного эффекта, включающего предварительную механическую активацию вещества и последующую обработку продуктов активации химическими реагентами.

В настоящей работе используются два термина: «механическая» и «механохимическая» активация. Первый употребляется тогда, когда следует подчеркнуть характер способа активационного воздействия на твердое вещество или смесь твердых веществ; второй — в тех случаях, когда необходимо указать, что механическое воздействие на твердое тело в измельчающих аппаратах различных типов приводит к совокупному эффекту — росту удельной поверхности и реакционной способности активируемого вещества в конкретных химических процессах вследствие его диспергации и возникновения микродеформаций и дефектов в кристаллической или частично аморфизованной структуре продукта активации.

Сопоставление результатов механической активации модельного объекта — кварца — в различных аппаратах показало, что по интенсивности как диспергирующего (величина удельной поверхности), так и собственно активационного действия (размеры микродеформации) планетарная мельница превосходит вибрационную, струйную и пневматическую, а также аппарат с вихревым слоем [Болдырев и др., 1977].

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КАОЛИНИТА

С учетом вышесказанного для механической активации каолинита и других слоистых силикатов использована лабораторная центробежно-планетарная мельница М-3.

Принципы конструкции и работы мельниц планетарного типа достаточно детально освещены в литературе [Голосов, 1955; Бушуев, 1960; Голосов, Молчанов, 1966; Жирнов, 1975; Аввакумов, 1979]. Мы ограничимся приведением схемы (рис. 7) вращения барабанов в этой мельнице, из которой видно, что в отличие от обычной шаровой мельницы в центробежно-планетарной барабаны, вращаясь вокруг собственных осей *АВ* и *ДЕ*, одновременно планетарно обращаются вокруг главной оси *ВГ*, удаленной от оси барабана на расстояние радиуса *R*.

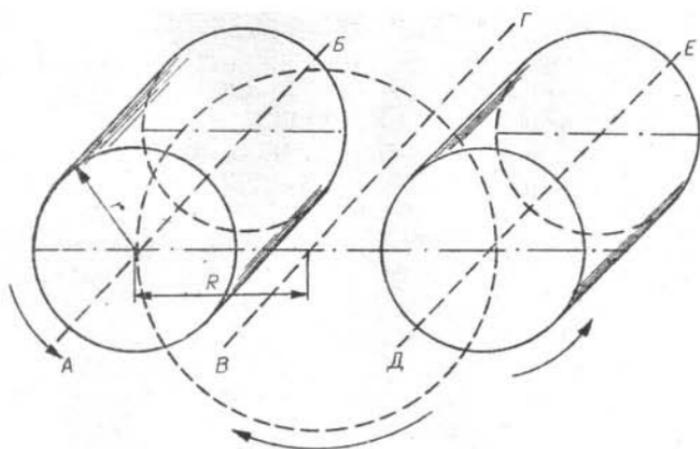


Рис. 7. Схема вращения барабанов планетарной центробежной мельницы типа М-3 [Голосов, Молчанов, 1966].

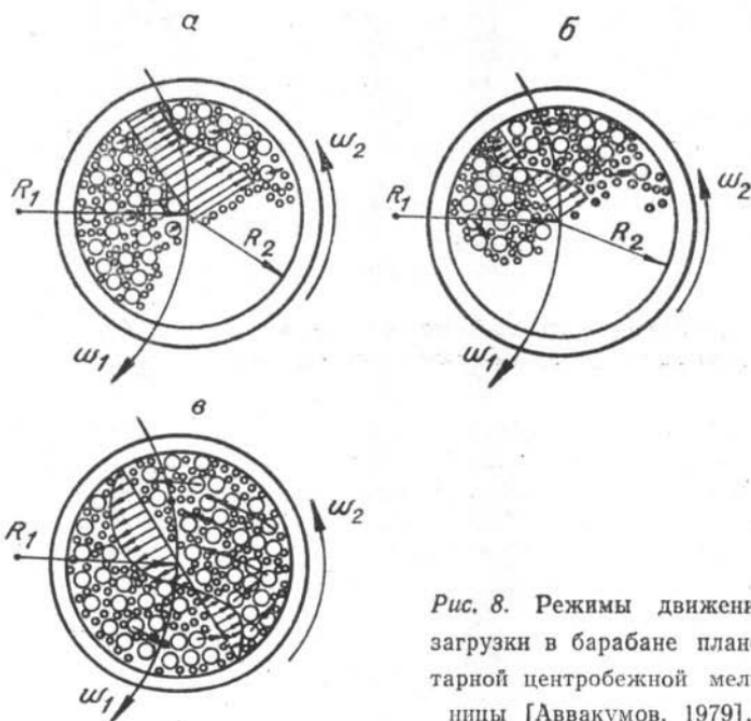


Рис. 8. Режимы движения загрузки в барабане планетарной центробежной мельницы [Аввакумов, 1979].

Это вращение барабанов обуславливает сложное механическое воздействие на твердое тело одновременно в режимах скольжения (истирания), перекатывания (удар) и вихревого движения (рис. 8).

Важной динамической характеристикой центробежно-планетарной мельницы является критерий, который показывает, во сколько раз центробежное ускорение, достигаемое в мельнице, больше гравитационного (g) [Голосов, Молчанов, 1966]. В нашем случае этот критерий близок к 50.

Центробежно-планетарная мельница, использованная нами, снабжена электродвигателем мощностью 2,8 кВт; объем каждого из барабанов 0,6 л; число оборотов барабана вокруг собственной оси 1000 мин^{-1} , вокруг общей оси — 425 мин^{-1} . В качестве мелющих тел применяли стальные шары диаметром 3 мм при общей загрузке 1000 г на каждый барабан.

Размер частиц исходного каолинита не превышал 1,0 мм. Его механическую обработку осуществляли в воздушной и водной средах. При активации в воздушной среде загрузка минерала в каждый барабан составляла 20 или 50 г, при активации в водной среде весовое отношение Т:Ж (твердое — жидкое) — 1:3. В каждой серии экспериментов все параметры процесса активации, кроме его продолжительности, сохранялись постоянными. Продукты активации, полученные в воздушной среде, отделялись от шаров с помощью сита. Аналогичные продукты, полученные в водной среде, вместе с шарами переносились на сито и промывались водой, суспензию активированного материала собирали в стакан, после чего твердую фазу, отделенную от жидкой фильтрованием, высушивали при $105\text{—}110^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Приведенные экспериментальные условия являются общими и для процессов механической активации лепидолита и хлорита.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАОЛИНИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Активированию подвергали два образца природного каолинита из месторождений Узбекистана (Ангренское месторождение) и Забайкалья. Оба образца практически мономинеральны с типичными для каолинита идентификационными характеристиками и близкими химическими составами. Средний состав образцов характеризуется следующим содержанием компонентов (%): $45,5 \text{ SiO}_2$; $37,8 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $1,3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ общ.; $1,5 \text{ TiO}_2$; $0,1 \text{ CaO}$; $0,2 \text{ MgO}$; $0,1 \text{ MnO}$; $0,3 \text{ K}_2\text{O}$; $19,5 \text{ H}_2\text{O}$ (в том числе $19,3\%$ воды, входящей в структуру каолинита в форме гидроксильных ионов, и $0,2\%$ H_2O , адсорбированной на поверхности минерала).

Поскольку до настоящего времени нет достоверных доказательств наличия изоморфных примесей в структуре каолинита [Звягин, 1962; Дьяконов, 1963], все компоненты, входящие в его состав, кроме SiO_2 , H_2O и структурно связанной H_2O , следует отнести за счет неструктурных примесей.

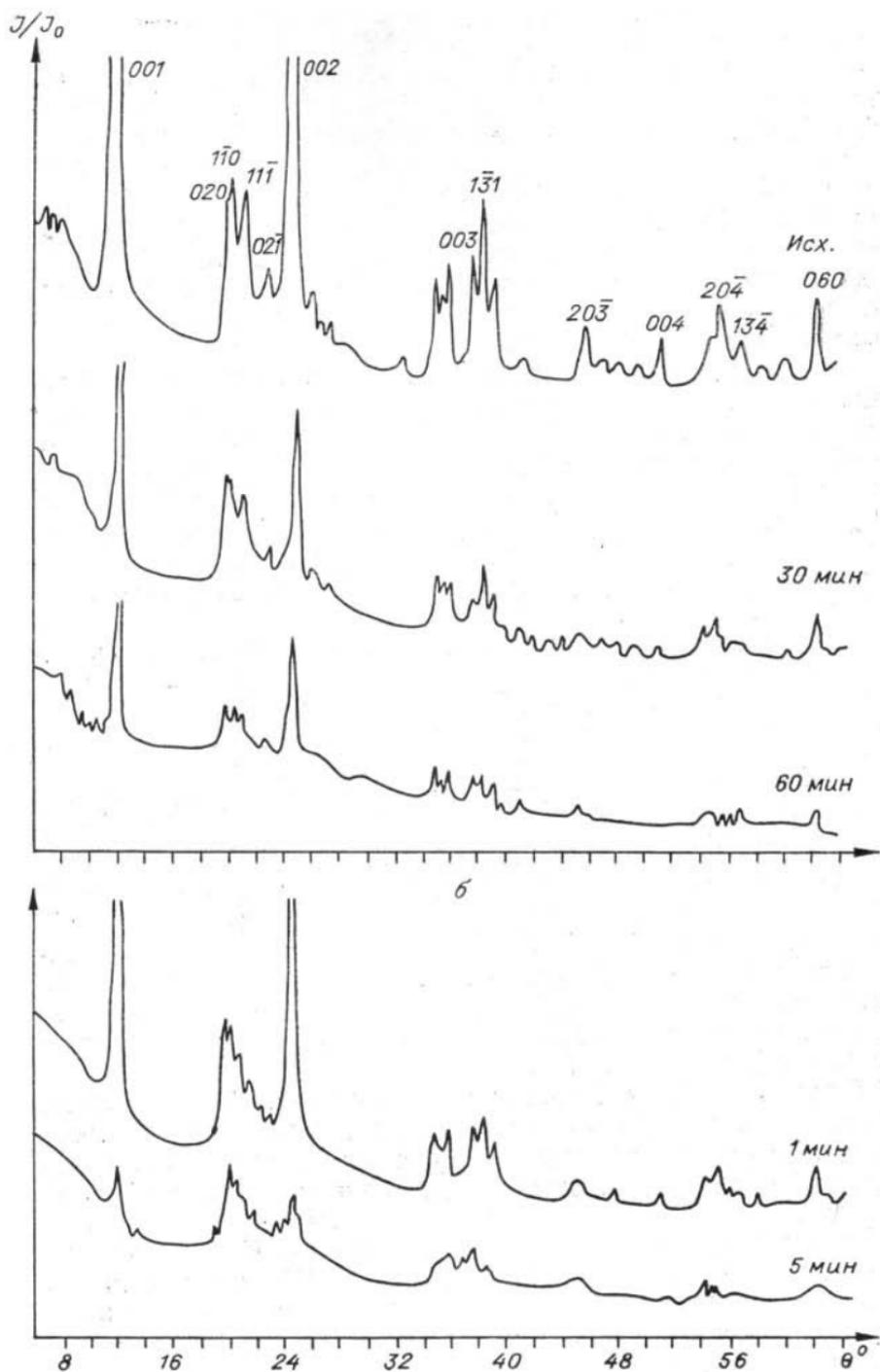


Рис. 9. Дифрактограммы каолинита, активированного в водной (а) и воздушной (б) средах.

Как известно, для структур каолинитов с различной степенью упорядоченности значения ИУ меняются в интервале 0—1,65 при переходе от полностью разупорядоченной к вполне упорядоченной кристаллической решетке Д. Хинкли [Hinksley, 1963]. Согласно этой классификации, исследуемый каолинит принадлежит к числу среднеупорядоченных (ИУ $\sim 0,7$). Детальное описание процессов механической активации каолинита в водной и воздушной средах с применением центробежно-планетарной мельницы даю в работах Т. А. Корневой и др. (1976), Т. С. Юсупова и др. (1976), Е. С. Лапуховой и др. (1977, 1978). Ниже освещаются основные результаты и выводы из этих публикаций.

Согласно данным рентгенографии (рис. 9), активация каолинита в водной среде не влечет за собой глубоких структурных нарушений. Это соответствует более ранним результатам, по которым механическая обработка водной суспензии каолинита в мельнице вызывает в основном диспергирование минерала, т. е. рост интегральной удельной поверхности за счет уменьшения размеров частиц, сохраняющих исходную кристаллическую структуру [Shaw, 1942; Wiegman, Kranz, 1957, Schrader e. a., 1970].

Оценка степени упорядоченности кристаллической решетки каолинита, обработанного в центробежно-планетарной мельнице в течение 5—10 мин, показывает, что ИУ активированного образца не отличается от первоначального ($\sim 0,7$).

При увеличении продолжительности процесса на дифрактограммах продуктов активации каолинита наблюдаются уменьшение интенсивностей рефлексов и рост фона, что служит косвенным свидетельством появления в составе указанных продуктов рентгеноаморфной фазы. В то же время рефлексы с $k \neq 3$ и $k=3$ при $n=0$ и $n \neq 0$ соответственно разрешаются достаточно четко (см. рис. 9). Это указывает на сохранение упорядоченности структуры активированного каолинита в направлении оси b , несмотря на ее разрушение в других кристаллографических направлениях.

Судя по данным ИК-спектроскопии (рис. 10), активация каолинита в водной среде не приводит к разрыву химических связей. ИК-спектр продукта, полученного в результате механической обработки в планетарной мельнице при $\tau=60$ мин, остается хорошо разрешенным, без изменения ширины и интенсивности почти всех полос поглощения. Исключение составляют полосы валентных колебаний OH_n -групп в интервале частот 3600—3700 см^{-1} , у которых уменьшается интенсивность, и максимума поглощения, обусловленного колебаниями $\text{Si}-\text{O}$ -связей в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ [Стубичан, Рой, 1964], на правой ветви которого появляется дополнительный максимум поглощения при 1180—1200 см^{-1} . Последнее обстоя-

тельство, возможно, связано с деформацией тетраэдрических сеток в структуре активированного каолинита.

Активация минерала в планетарной мельнице в воздушной среде сразу вызывает существенное нарушение определенных фрагментов и связей в его кристаллической решетке с последующим быстрым ($\tau > 5$ мин) переходом продукта активации в рентгеноаморфное состояние. При достаточной продолжительности механической обработки в воздушной среде переход каолинита в рентгеноаморфную фазу наблюдался в мельницах других типов [Ковалев, 1956; Sahama, 1965; Вяхирев, 1966; Schrader e. a., 1970]. Поскольку рентгеноаморфное состояние при «сухом» измельчении каолинита в планетарной мельнице наступает быстро, изучение структурных изменений, предшествующих полной аморфизации активированного продукта, связано с методическими трудностями. Первые исследователи этого процесса [Gregg, 1955; Takahashi, 1959] фиксировали только сам факт деформации кристаллической решетки каолинита перед наступлением ее полного разрушения. В последующей работе [Köhler e. a., 1960] отмечается значительное изменение первоначальной последовательности слоев в структуре каолинита, подвергнутого измельчению в мельнице обычного типа.

Активация каолинита в воздушной среде с применением планетарной мельницы является эффективным способом упорядочивания его структуры. Достаточно указать на быстрое уменьшение значений ИУ от 0,7 до 0,2 и 0 при продолжительности механической обработки каолинита 0,1 и 5 мин соответственно.

Как известно [Стубичан, Рой, 1964], ИК-спектры поглощения слоистых силикатов интерпретированы достаточно детально с точки зрения отнесенных характеристических полос. Базируясь на данных указанных авторов, можно сделать определенные заключения из характера спектров каолинита, акти-

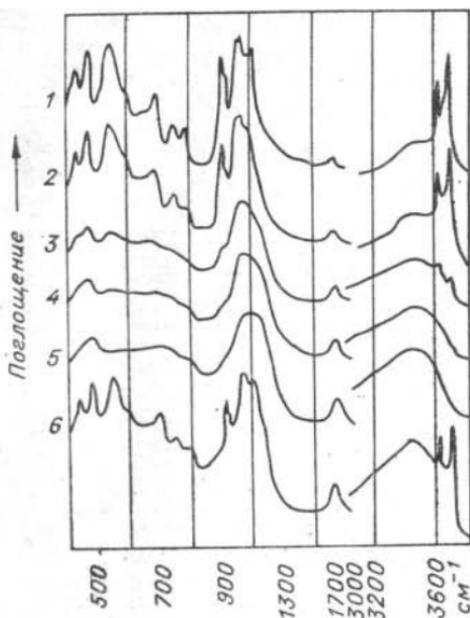


Рис. 10. ИК-спектры неактивированного каолинита (1) и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=2, 5, 10, 60$ мин (кривые 2—5 соответственно) и в водной среде при $\tau=60$ мин. (6).

вированного в воздушной среде (см. рис. 10). В процессе разупорядочивания его структуры происходит разрыв связей $Al^{VI}-OH$ (исчезновение соответствующей полосы поглощения в интервале частот $968-940\text{ см}^{-1}$ и максимума поглощения валентных колебаний OH -групп в области $3630-3700\text{ см}^{-1}$), а также значительное нарушение связей $Al^{VI}-O-Si$, поскольку в спектрах активированных образцов наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения с минимумом при 542 см^{-1} . Из приведенных данных следует, что активация каолинита вызывает структурные нарушения в первую очередь и главным образом в октаэдрических слоях кристаллической решетки. В то же время спектр образца, подвергнутого механической обработке в течение 1 ч, представляет собой совокупность диффузных полос с максимумами при $470, 705$ и 1070 см^{-1} , которые почти совпадают с максимумами наиболее интенсивных полос валентных и деформационных колебаний связей в спектре исходного минерала — $475, 700$ и 1040 см^{-1} . Это обстоятельство позволяет предположить, что, несмотря на глубокие нарушения, в структуре каолинита, активированного в воздушной среде, сохраняются некоторые элементы начальной упорядоченности в расположении рудиментов тетраэдрических слоев кристаллической решетки. Это предположение не согласуется с выводом работы [Schrader e. a., 1970], по которому разрушение связей $Al^{VI}-O-Si$ в структуре каолинита приводит к образованию смеси аморфных оксидов алюминия и кремния. Однако авторы указанной работы не дают объяснения тому экспериментальному факту, что положения максимумов поглощения в спектрах, приведенных в их публикации (близки к спектрам, представленным на рис. 10), не совпадают с положениями полос поглощения в спектрах «свободных оксидов» Al_2O_3 и SiO_2 [Moenke, 1966].

Отметим, что в спектрах каолинита, активированного в воздушной среде, наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями OH -связей молекул воды с максимумами при 3450 и 1640 см^{-1} соответственно [Юхневич, 1973]. Поскольку структура исходного каолинита содержит практически только OH -группы, можно предполагать, что появление молекулярно-связанной H_2O в составе продуктов его активации — результат рекомбинации OH -групп в процессе разрушения структуры минерала при механической обработке в центробежно-планетарной мельнице либо адсорбции паров воды из газовой фазы на активированной поверхности его частиц, а также суммарного эффекта от действия обоих названных факторов.

В разупорядочивание структуры механически активированного каолинита вносит определенный вклад неориентированное смещение слоев относительно друг друга [Русько, 1976].

Однако в целом оно, вероятно, подчиняется тем кристаллохимическим зависимостям, которые сформулированы В. А. Дрицем (1966) на основе рассмотрения особенностей дифрактограмм слоистых минералов с неупорядоченной кристаллической решеткой и природы соответствующих структурных нарушений с позиций дислокационной теории.

Дислокации в структурах слоистых силикатов могут возникать путем сдвига сеток в пределах слоев и, главным образом, за счет смещения самих слоев в плоскости скольжения, совпадающей с плоскостью спайности. При наличии определенных условий дислокации могут перемещаться и располагаться с образованием дислокационных стенок или субграниц. В этом случае монокристалл слоистого силиката представляет собой агрегат, состоящий из дискретных симметрично разориентированных блоков (блоков когерентного рассеяния), разделенных дислокационными стенками. Границы блоков перпендикулярны плоскости спайности, а сами блоки повернуты относительно друг друга вокруг осей, лежащих в плоскости *ab*. Изменение дифракционной картины слоистых минералов по мере разупорядочивания структуры обусловлено не только дислокациями и другими протяженными дефектами, но и размерами блоков когерентного рассеяния, при уменьшении которых возрастает интегральный эффект уширения и уменьшения интенсивности рефлексов на рентгенограмме минерала [Русько, 1976]. В табл. 1 приведены данные о размерах блоков когерентного рассеяния и микроискажениях в структуре каолинита при различной продолжительности его активации в планетарной мельнице в воздушной и водной средах.

В условиях механической активации в планетарной мельнице разупорядочивание структуры каолинита происходит преимущественно вдоль оси *b*. Аналогичный характер разупорядочивания наблюдается при одновременном действии на каолинит таких факторов, как температура и давление, которые были реализованы в экспериментах

Таблица 1

Характеристики разупорядочивания структуры каолинита, активированного в центробежно-планетарной мельнице

$\tau_{\text{акт.}}, \text{ мин}$	$L, \text{ \AA}$	$\sqrt{V \Delta L^2}, \text{ \AA}$
Исходный образец	550	0,07
После активации в воздушной среде		
1	208	0,39
После активации в водной среде		
1	510	0,08
5	460	0,16
10	345	0,28
15	320	0,39
20	307	0,50
30	271	0,69
60	230	0,62

Примечание. l — усредненный размер блока когерентного рассеяния; $\sqrt{V \Delta L^2}$ — абсолютное среднеквадратичное микроискажение. Значения L и $\sqrt{V \Delta L^2}$ рассчитаны по отражениям 001 и 002.

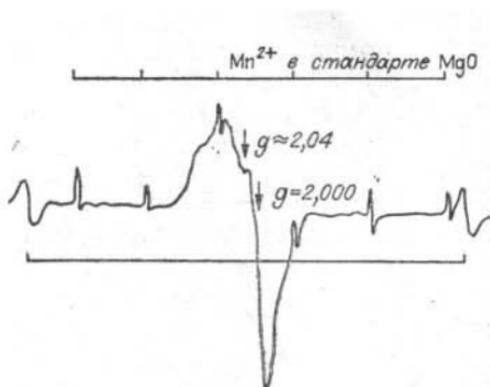


Рис. 11. Спектр ЭПР каолинита после γ -облучения.

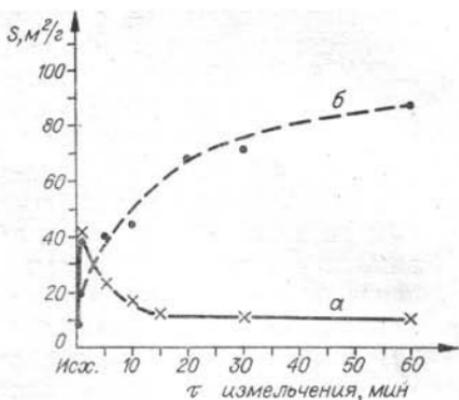


Рис. 12. Удельная поверхность S каолинита в процессе механической активации в воздушной (а) и водной (б) средах.

В. А. Франка-Каменецкого и сотр. (1970) по горячему прессованию и гидротермальной обработке каолинита параами воды в автоклавах.

В указанных опытах значения обоих параметров варьировались в широких интервалах значений — температура от 18 до 400° С, различные виды давления (стрессовое, квази- и гидростатическое) от 100 до 19 500 кг/см². Наиболее глубокое разупорядочивание структуры каолинита осуществлялось в условиях горячего прессования.

Совокупность описанных данных подтверждает теорию В. В. Болдырева (1972) о совместном влиянии локального повышения температуры и давления на процессы деструкции неорганических веществ под действием механической активации.

Дополнительную информацию о деструкции каолинита в условиях механической активации дает метод ЭПР, поскольку характер механического разрушения и связанных с ним механохимических явлений зависит не столько от геометрии идеальной кристаллической решетки твердого вещества, сколько от природы и степени дефектности реальной структуры. Спектры ЭПР слоистых силикатов, в том числе каолинита, получены для образцов, подвергнутых γ -облучению от источника Co^{60} с дозой 5 Мрад при 77 К с последующей съемкой спектра без размораживания [Щербакова и др., 1978].

В спектре ЭПР исходного каолинита после γ -облучения появляется интенсивная линия от центров с $g=2,04$, с шириной $\Delta H \sim 100-120$ э и менее интенсивная линия с $g=2,000$ с шириной $\Delta H \sim 10-20$ э, а также дублет с расщеплением ~ 500 э (рис. 11).

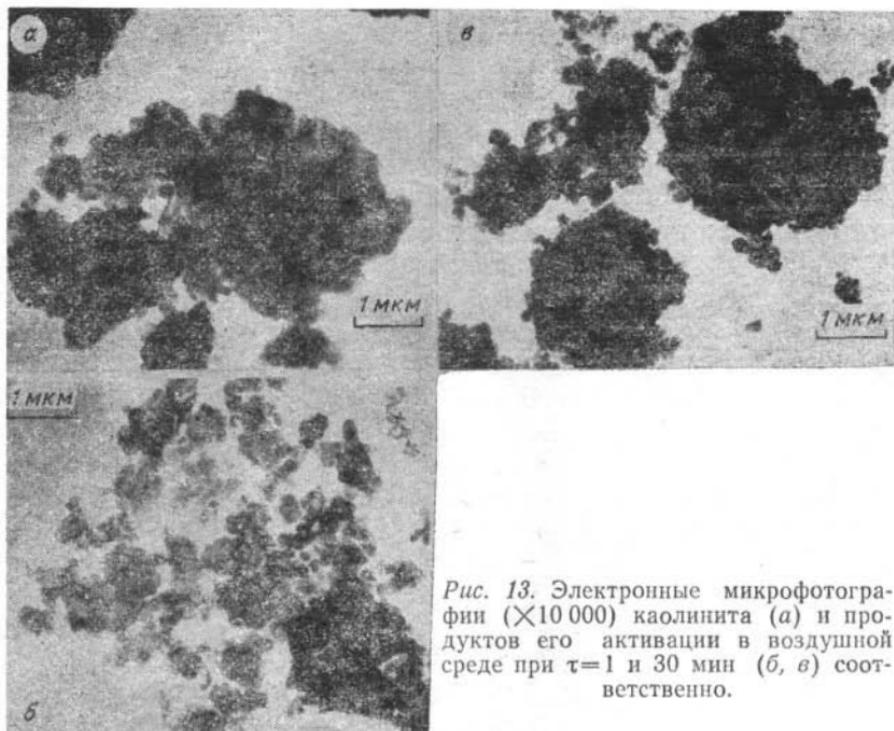


Рис. 13. Электронные микрофотографии ($\times 10\,000$) каолинита (а) и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=1$ и 30 мин (б, в) соответственно.

Линия с $g=2,04$ принадлежит дырочному центру, по-видимому обусловленному захватом «дырки» на кислородах, возмущенных дефектным вхождением гидроксильных групп. Относительно большая ее ширина может быть связана с высокой подвижностью OH^- ионов.

Основываясь на данных работы [Weeks, Abraham, 1965], линию с $g=2,000$ можно отнести к электронному центру, которым, по-видимому, является дефектный тетраэдр $[\text{SiO}_4]$ с кислородной вакансией, захватывающий электрон. Дублет с шириной около 500 э связан со «стабилизацией» атомарного водорода H , образующегося в результате радиолитического распада воды, адсорбированной каолинитом, при его γ -облучении. Возможность вхождения H в структуру каолинита обусловлена тем, что в диоктаэдрическом минерале, каким является этот слоистый силикат [Поваренных, 1966; Брэгг, Кларингбулл, 1967], $1/3$ октаэдрических пустот не заселена атомами Al и потенциально является позициями, способными «стабилизировать атомарный водород». Уменьшение интенсивности линий от центра H , наблюдаемое в ходе активации каолинита, связано с ростом степени дисперсности частиц каолинита и разупорядочиванием его структуры. В процессе активации все три центра постепенно исчезают.

При ЭПР исследовании неактивированного необлученно-

го образца каолинита обнаруживается эффект поверхностной сорбции кислорода в форме O_2^- в спектре ЭПР радикал O_2^- проявляется как система двух линий с характерными значениями g -факторов: $g_{II}=2,04$ и $g_I=2,006$ [Känzig, Cohen, 1959]*.

Активация каолинита в водной среде приводит к росту интенсивности и ширины линий радикала O_2^- в спектре ЭПР за счет сорбции кислорода, растворенного в воде, а также из воздуха, которым на 1/3 заполнен барабан мельницы.

При активации каолинита в воздушной среде центр O_2^- постепенно исчезает, что может быть связано с уменьшением удельной поверхности (рис. 12) вследствие агрегации частиц активированного продукта, наличие которой подтверждают данные электронной микроскопии (рис. 13).

Таким образом, результаты ЭПР также свидетельствуют о различии механизмов структурных нарушений при механической активации каолинита в водной и воздушной средах: в первом случае с ростом продолжительности процесса на поверхности продуктов активации увеличивается концентрация радикалов O_2^- , во втором постепенно исчезают парамагнитные центры (дырочные и электронные) в объеме образца.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО КАОЛИНИТА

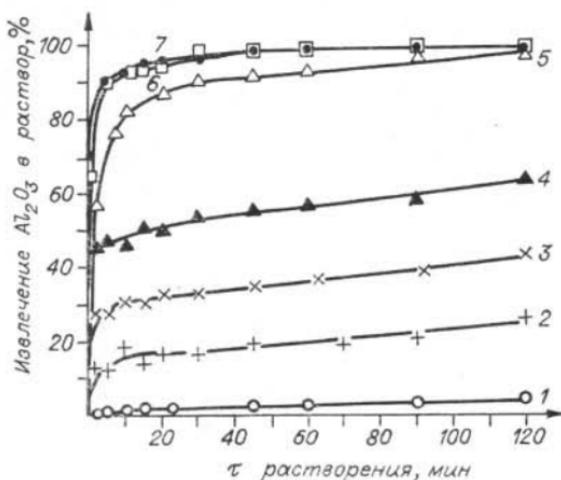
Взаимодействие с серной кислотой

Изучению действия кислот на структурные и физико-химические преобразования глин, основным фазовым компонентом которых является каолинит, уделяется серьезное внимание [Fahy, 1963; Cicel e. a., 1965; Мдивнишвили и др., 1971] в связи с тем, что глины рассматриваются как перспективный сырьевой источник алюминия [Бенеславский, Герман-Галкина, 1958; Шварцман, 1964; Кузнецов, Деревянкин, 1972]. Кислотное вскрытие глинистых минералов обеспечивает разделение основных компонентов сырья — алюминия и кремния за счет перехода металла в жидкую фазу и образования гидросиликагеля в нерастворимом остатке. Кислотная обработка глин каолинитового состава при атмосферном давлении и температурах 90—100°С не обеспечивает высокой степени извлечения алюминия в раствор; так, для каолинита Просяновского месторождения она не превышает 50% [Мдивнишвили и др., 1971].

С целью интенсификации процесса извлечения алюминия

* Наблюдается также парамагнитный центр с $g=2,000$ от органической примеси, сразу исчезающий в ЭПР-спектрах активированных образцов каолинита.

Рис. 14. Степень извлечения алюминия в жидкую фазу после обработки раствором серной кислоты неактивированного каолинита (кривая 1) и продуктов его активации в водной среде при $\tau=5$ (кривая 5), 15 (3), 30 (4) мин. и в воздушной среде при $\tau=5$ (5), 15 (6), 30 (7) мин. На этом и последующих рисунках элементы, извлекаемые в жидкую фазу при гидрохимической обработке минералов и продуктов их активации, характеризуются формулами оксидов.



из глин путем их вскрытия минеральными кислотами (серная, соляная, азотная) используются высокие температуры — от 230 до 600°С [Сажин и др., 1967, 1968а, б, 1969] и давления 18—20 атм [Исмаев и др., 1974а, б], а также предварительный активационный обжиг исходных глинистых минералов при температурах 500—800°С [Вртанесян, 1969; Запольский и др., 1974; Гинсбург и др., 1971; Нуд, Margolin, 1974].

Как видно из рис. 14, механическая активация каолинита оказывает существенное влияние на кинетику извлечения алюминия в жидкую фазу при обработке минерала 20%-ным раствором серной кислоты ($t=90^{\circ}\text{C}$).

Неактивированный минерал со средним размером частиц около 3—4 мкм разлагается серной кислотой очень медленно — через 2 ч в раствор переходит всего лишь около 3% Al_2O_3 , а ИК-спектр твердого остатка почти не отличается от спектра исходного каолинита (рис. 15). С увеличением удельной поверхности образцов после активации в водной среде происходит значительное повышение их реакционной способности; однако 2-часовой кислотной обработки все еще недостаточно для полного извлечения алюминия в раствор.

Наибольшей реакционной способностью обладает каолинит, активированный в воздушной среде, несмотря на агрегацию частиц, снижающую величину удельной поверхности активированного продукта. При одинаковой продолжительности процессов механохимической активации (30 мин) после «сухого» измельчения каолинита в жидкую фазу переходит примерно в 2 раза больше алюминия, чем после «водного». Такое различие объясняется тем, что при активации в воздушной среде происходит преимущественное разрушение октаэдрических слоев структуры, содержащих алюминий, в то время как активация в водной среде вызывает лишь уменьшение размеров

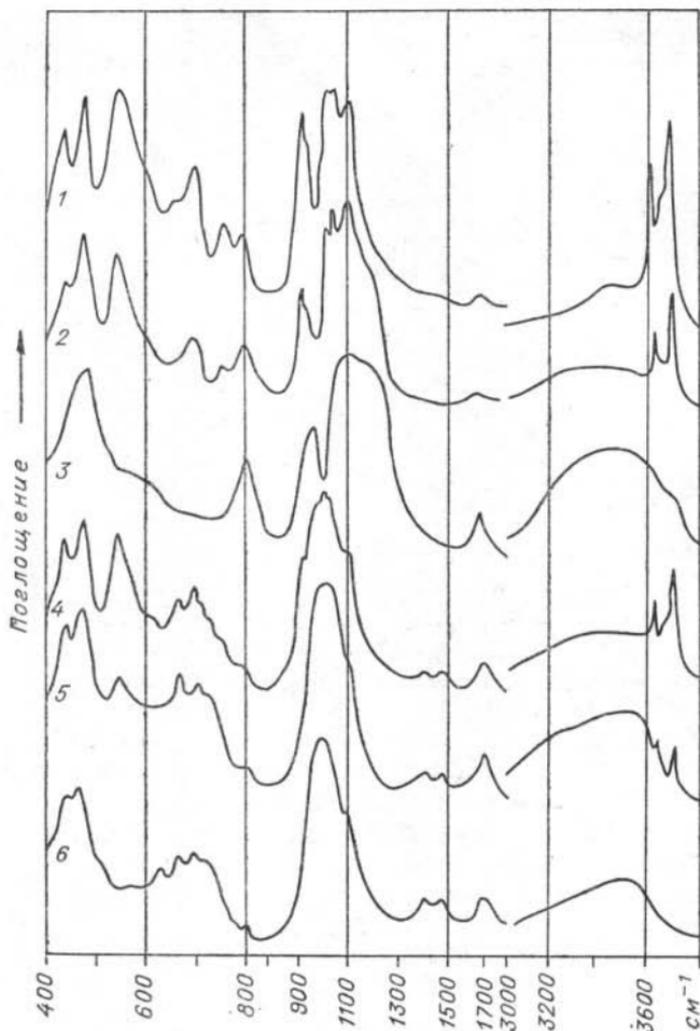


Рис. 15. ИК-спектры твердых фаз после обработки: раствором серной кислоты неактивированного каолинита (1) и продуктов его активации в водной (2) и воздушной (3) средах при $\tau=30$ мин раствором гидроксида натрия неактивированного каолинита (4) и продуктов его активации в водной (5) и воздушной (6) средах при $\tau=30$ мин.

блоков когерентного рассеяния при сохранении основного структурного мотива минерала. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии для нерастворимых остатков после кислотной обработки образцов каолинита, активированных в водной и воздушной средах (см. рис. 15).

Из данных табл. 2 следует, что каолинит, предварительно активированный в воздушной среде в течение 30 мин, практически полностью разлагается серной кислотой при атмосфер-

Таблица 2

Химический состав (%) твердых продуктов взаимодействия активированного каолинита с серной кислотой (20% H₂SO₄, 90° С)

Время, мин	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	П. п. п.
Исходный образец	43,30	38,52	1,27	13,84
Без активации				
	48,64	36,99	0,51	13,28
После активации в водной среде				
5	54,30	30,96	0,37	14,02
15	61,28	24,40	0,35	13,97
30	68,32	15,91	0,35	14,77
После активации в воздушной среде				
5	83,36	0,97	0,10	15,67
15	83,64	0,87	0,10	15,39
30	83,96	0,65	0,12	16,27

ном давлении с образованием в осадке гидросиликагеля с примерной валовой формулой SiO₂·0,6H₂O, который после термической обработки для удаления H₂O может быть переведен в товарные формы силикагеля типа «белакса» и «обоженно-го диатомита», применяемых в качестве звуко-, теплоизоляторов и наполнителей резиновых изделий.

Снижение температуры кислотной обработки активированного каолинита до 75° С при прочих прежних параметрах не ухудшает результатов вскрытия минерала, оптимальными условиями которого являются: продолжительность механической обработки в воздушной среде 10—15 мин, продолжительность обработки 20%-ным раствором серной кислоты—30—60 мин, при этом степень извлечения алюминия в раствор составляет не менее 95%.

Эффективность центробежно-планетарной мельницы как аппарата для механохимической активации твердых веществ видна из сравнения данных, полученных нами, с результатами [Schrader e. a., 1970] для каолинита, подвергнутого измельчению в вибромельнице. В этом случае после кислотной обработки в оптимальных условиях полное извлечение алюминия в раствор достигается лишь при условии, что продолжительность активации в вибромельнице составляет не менее 12—15 ч, что, по мнению самих авторов названной работы, экономически нецелесообразно.

Суммируя известные сведения, можно заключить, что нарушение упорядоченности кристаллической структуры каоли-

нита с одновременным увеличением его реакционной способности в реакциях разложения минеральными кислотами возрастает в ряду:

Природное несовершенство кристаллической структуры < Термическая активация при 500—800° С. < Механохимическая активация.

Взаимодействие с гидроксидом натрия

Низкотемпературные процессы взаимодействия (90—120° С) слоистых силикатов с водными растворами гидроксида натрия представляют теоретический и практический интерес и неоднократно подвергались изучению [Borhert, Keidel, 1947; Грим, 1959; Эйгель, 1962; Власов, Ремизникова, 1967].

В результате указанных процессов происходит частичное выделение алюминия и кремния в раствор с образованием в твердой фазе труднорастворимого гидроалюмосиликата натрия с валовым составом, близким к валовой эмпирической формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который принадлежит к структурному типу гидросодалита [Borhert, Keidel, 1947].

Данные рис. 16 иллюстрируют кинетику извлечения алюминия и кремния из каолинита, активированного в планетар-

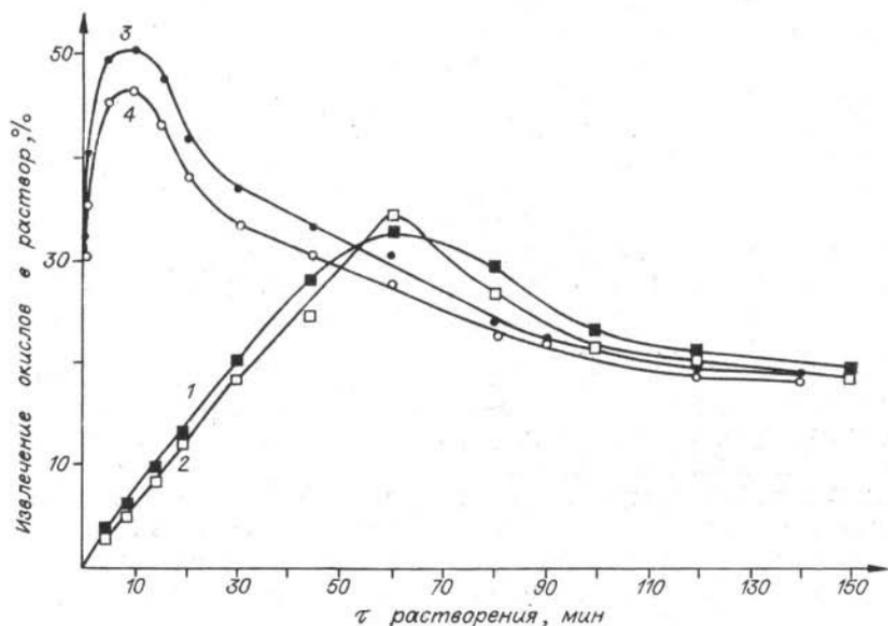
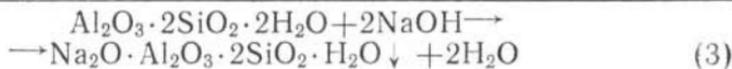
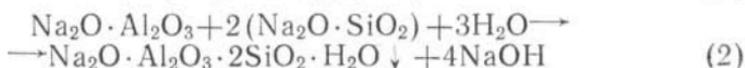
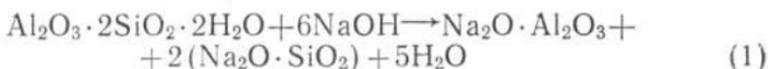


Рис. 16. Степень извлечения алюминия и кремния в жидкую фазу после обработки раствором гидроксида натрия неактивированного каолинита (1, 2) и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=10$ мин (3, 4).

ной мельнице в воздушной среде. Кинетические кривые, характеризующие степень перехода алюминия и кремния в жидкую фазу при щелочной обработке каолинита, активированного в течение 10 мин, проходят через максимум. Интервал времени, необходимый для достижения этого максимума, и максимальная концентрация компонентов в растворе различны для исходного и активированного образцов. Если для исходного каолинита первый составляет 1 ч, то для активированного — 10 мин, а соответствующие степени перехода компонентов в раствор находятся в пределах 30—35 и 48—50%.

Наблюдаемые зависимости являются следствием протекания двух процессов: гидрохимического разложения каолинита под действием раствора гидроксида натрия и выделения осадка гидроалюмосиликата натрия в твердую фазу в соответствии с нижеприведенными схемами составляющих брутто-реакций и суммарного процесса:



Содалитоподобный гидроалюмосиликат натрия, выделяющийся в осадок в результате реакции (3), аналогичен полученному в работах [Borhert, Keidel, 1947; Власов, Ремизникова, 1967]. Его кристаллохимическая формула имеет вид: $\text{Na}_3[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$, т. е. соответствует замещению двух ионов Cl^- ионами OH^- в структуре содалита. Описываемый гидросодалит кристаллизуется в кубической сингонии с параметром ячейки, равным 8,97 Å, что близко к известным данным для этой фазы [Власов, Ремизникова, 1967]; ИК-спектр полученного продукта (см. рис. 15) типичен для гидросодалита [Авдеева, Ворсина, 1969].

Значение параметра b_0 элементарной ячейки кристаллической решетки каолинита совпадает с величиной параметра b_0 ячейки гидросодалита, поэтому возможно, что ребро b ячейки каолинита является элементом матрицы для построения кристаллической решетки гидросодалита. Согласно предположению Борхерта и Кейделя [Borhert, Keidel, 1947], подобным же образом «на краях пластинок каолинита» протекает процесс перекристаллизации последнего в гидросодалит в расплаве гидроксида натрия. Дифрактограммы, представленные на рис. 17, позволяют качественно оценить степень совершенства кристаллической структуры гидросодалита. Из каолинита, активированного в течение 1 мин, при щелочной гидрохимической обработке образуется хорошо окристаллизованный

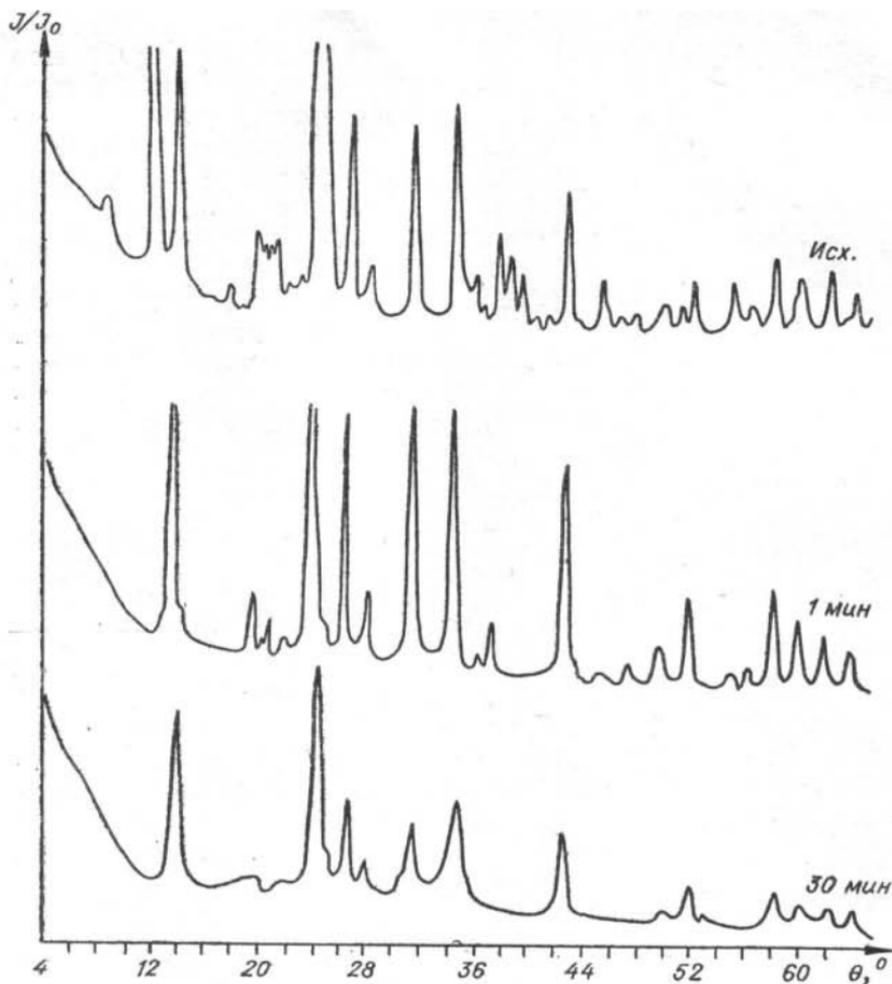


Рис. 17. Дифрактограммы твердых фаз после обработки гидроксидом натрия неактивированного каолинита и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=1$ и 30 мин.

продукт, в то время как из образца, активированного в течение 30 мин, при прочих прежних условиях кристаллизуется гидросодалит со значительно менее совершенной структурой. Это подтверждают данные В. В. Власова и В. И. Ремизниковой (1967) о связи между степенью упорядоченности структур исходных образцов каолинита и степенью совершенства структур образующихся гидроалюмосиликатов натрия типа содалита. Независимо от способа, которым достигается упорядочивание структуры каолинита — механическая или термическая активация [там же], степень совершенства структуры исходного минерала при наличии общих элементов симметрии предопределяет таковую у структуры твердого продукта его гидрохимических превращений.

Природа процессов, происходящих при нагревании каолинита, изучалась неоднократно, начиная с работы Ле-Шателье [Le Chatelier, 1887]. Многочисленные результаты дифференциального термического анализа (ДТА) обобщены в виде идеализированной кривой нагревания каолинита (рис. 18, а) [Пилюян, Вальяшихина, 1970], которая носит принципиально общий характер для образцов каолинита природного и синтетического происхождения в интервале температур $-100-(+1400)^{\circ}\text{C}$.

На рис. 18, б представлена кривая нагревания ДТА природного каолинита, подвергнутого впоследствии активации в планетарной мельнице, которая хорошо согласуется с идеализированной. Эндотермический эффект с минимумом при 560°C обусловлен процессом дегидроксилизации каолинита с выделением газообразной H_2O . Фазовый состав твердого продукта,

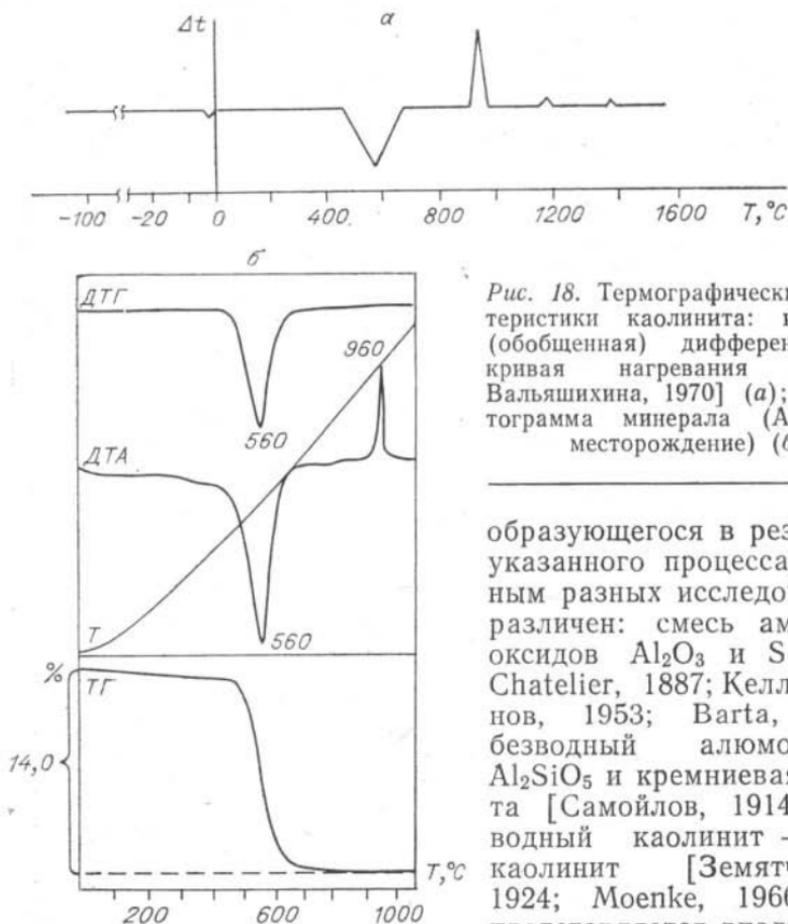


Рис. 18. Термографические характеристики каолинита: идеальная (обобщенная) дифференциальная кривая нагревания [Пилюян, Вальяшихина, 1970] (а); дериватограмма минерала (Ангренское месторождение) (б).

образующегося в результате указанного процесса, по данным разных исследователей, различен: смесь аморфных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 [Le Chatelier, 1887; Келлер, Леонов, 1953; Barta, 1959]; безводный алюмосиликат Al_2SiO_5 и кремниевая кислота [Самойлов, 1914]; безводный каолинит — метакаолинит [Земятчинский, 1924; Моенке, 1966]. Нам представляется вполне веро-

ятной интерпретация структурных преобразований каолинита в процессе дегидратации, предложенная А. М. Калининой (1963), согласно которой кремниево-кислородный слой подвергается незначительным искажениям, в то время как алюмогидроксилкислородный октаэдрический слой перестраивается в алюмокислородный слой с нарушением вдоль оси c и образованием связи $Al^{VI}-O-Si$ между слоями метакаолинитового пакета.

Экзотермический эффект на кривой нагревания ДТА с максимумом при $960^{\circ}C$ обусловлен протеканием сложного и до конца не изученного процесса, с чем связана разноречивость мнений разных исследователей о его природе; кристаллизация $\gamma-Al_2O_3$ [Le Chatelier, 1887; Insley, Ewell, 1935; Сальдау и др., 1939; Келлер, Леонов, 1953; Barta, 1959]; кристаллизация силлиманита [Лебедев, 1956]; кристаллизация муллита [Roy e. a., 1955]; кристаллизация смеси $\gamma-Al_2O_3$ и муллита из фазы метакаолинита без предварительного распада последней на окислы [Brindley, Nakahira, 1959; Калинина, 1963]. Наши данные подтверждают последнюю из указанных точек зрения.

Механическая активация оказывает существенное влияние на процесс термолита каолинита, при этом значительную роль играют условия механической обработки — ее продолжительность и характер среды.

На кривых ДТА каолинита, активированного в течение 1 и 5 мин в воздушной среде, наблюдается эндотермический эффект с минимумом при $140^{\circ}C$ (рис. 19, а), связанный с выделением воды, адсорбированной минералом в процессе активации. Наличие последней обусловлено интенсивным развитием поверхности каолинита при измельчении и повышением ее сорбционной активности за счет возникновения некомпенсированных связей [Болдырев, Аввакумов, 1971]. Вследствие агрегации частиц при увеличении длительности механического воздействия удельная поверхность постепенно уменьшается, приближаясь к исходной, а на кривых нагревания ДТА исчезает эндотермический эффект удаления адсорбированной воды в газовую фазу.

Сравнение кривых ДТА на рис. 19 показывает, что механохимическая активация приводит к уменьшению, а затем к полному исчезновению эндотермического эффекта в интервале $400-560^{\circ}C$ с одновременным появлением эндотермического эффекта, минимум которого смещается в сторону более низких температур от 270 до $240^{\circ}C$ с увеличением продолжительности активации от 10 до 30 мин. Интегральные кривые изменения массы образцов на соответствующих дериватограммах фиксируют ее убыль в интервале температур от 200 до $450^{\circ}C$ в количествах, близких к стехиометрическому содержанию H_2O в составе каолинита. Исчезновение рассмат-

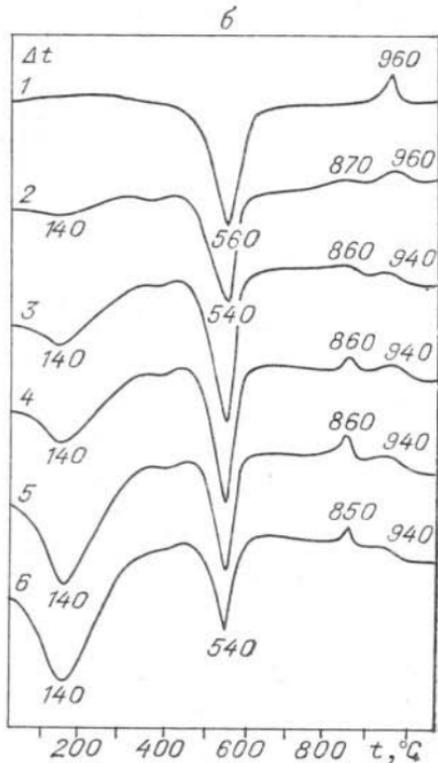
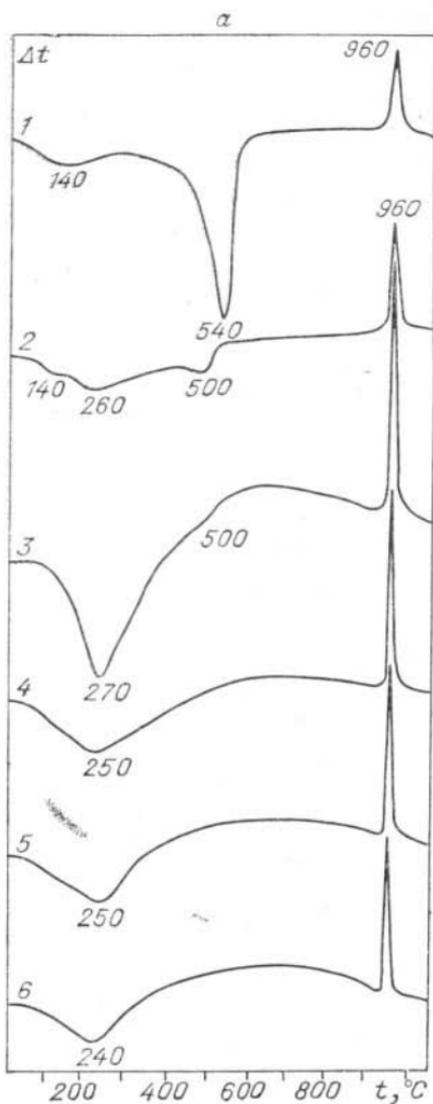


Рис. 19. Дифференциальные кривые нагрева продуктов активации каолинита в воздушной (а) и водной (б) средах при $\tau=1, 5, 10, 15, 20, 30$ мин (кривые 1—6 соответственно).

зей $Al^{VI}-OH$ и валентных колебаний OH -связей. В результате дегидратации как исходного, так и механически активированного каолинита при температурах $500-600^\circ C$ образуется почти рентгеноаморфная фаза, ИК-спектр которой близок к спектру метакаолинита [Моенке, 1966].

Механохимическая активация каолинита, оказывая существенное влияние на эндотермический эффект дегидратации минерала, не вызывает температурного смещения максимума экзотермического эффекта при $960^\circ C$, влияет только на его интенсивность. Согласно данным Г. О. Пилояна,

риваемого эндотермического эффекта коррелирует с исчезновением из ИК-спектров активированных образцов полос поглощения свя-

Е. П. Вальяшихиной (1970), энергии активации реакций дегидратации глинистых минералов составляют порядка десятка килокалорий на моль, в то время как для экзотермических превращений безводных метафаз — порядка сотен килокалорий на моль. Поэтому размер частиц дегидратируемого минерала в большей степени влияет на положение эндотермических эффектов, чем экзотермических, что и наблюдается в эксперименте.

По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, продуктами нагревания каолинита, механически активированного в воздушной среде, при 1000°C являются муллит и рентгеноаморфная двуокись кремния, т. е. механическая активация приводит к изменению фазового состава продуктов высокотемпературного обжига каолинита, в числе которых не фиксируется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Термические превращения каолинита, активированного в водной среде, носят иной характер. С увеличением продолжительности активации наблюдаются уменьшение интенсивности эндотермического эффекта дегидроксилизации и незначительное смещение его минимума в сторону более низких температур (см. рис. 19, б). Это находится в соответствии с данными рентгенографии и ИК-спектроскопии, согласно которым структура минерала при активации в воде сохраняется, но увеличивается ее дефектность.

Как было показано ранее, при механической обработке каолинита в водной среде достигается высокая степень дисперсности его частиц, с чем связано увеличение количества воды, адсорбированной на свежесформированной поверхности активированного минерала. Вследствие этого на кривых нагревания ДТА (см. рис. 19, б) появляется и постепенно увеличивается эндотермический эффект с минимумом при 140°C , обусловленный удалением этой воды в газовую фазу.

Экзотермический эффект с максимумом при 960°C , по данным рентгенографии, обусловлен образованием фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Интенсивность этого эффекта на термограмме образца, активированного в течение 1 мин в водной среде, значительно меньше, чем на кривых нагревания ДТА исходного минерала и продуктов его активации в воздушной среде. Это подтверждает результаты работ [Glass, 1954; Roy e. a., 1955], согласно которым кристаллизация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается меньшим тепловым эффектом, чем соответствующий процесс для муллита. В составе продуктов нагревания каолинита, активированного в водной среде, при температурах до 1000°C фаза муллита не фиксируется. С увеличением продолжительности активации в водной среде интенсивность экзотермического эффекта с максимумом при 960°C постепенно уменьшается, а максимум смещается к 940°C . Одновременно появляется

сначала слабо выраженный, но затем усиливающийся экзотермический эффект с максимумом при 860°C . Он обусловлен образованием $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, его максимум с увеличением степени дисперсности активированных образцов также постепенно сдвигается в область более низких температур.

Для высокотемпературной области $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ можно провести аналогию между структурными преобразованиями каолинита, активированного в водной среде, и процессом кристаллизации неоднородного алюмосиликатного геля [Калинина, 1963]. Разрыв $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O—Si}$ -связей при температурах, предшествующих экзотермическим эффектам, приводит к возникновению участков, локально обогащенных окисями алюминия и кремния. Участки аморфной Al_2O_3 ведут себя при нагревании подобно свободной окиси алюминия, проходя через промежуточные κ - и γ -формы*. Для осуществления указанных процессов необходимо, чтобы эти участки содержали некоторое количество воды, которая играет роль стабилизатора окиси алюминия и препятствует ее реакциям с двуокисью кремния с образованием алюмосиликатных фаз [Калинина, 1963, 1971]. Наличие остаточной воды ($<1\%$) в продуктах нагревания каолинита, активированного в водной среде, фиксируется по соответствующей убыли веса в высокотемпературной области кривых ТГ на термограммах продуктов активации.

Образцы исходного каолинита и продуктов его активации в воздушной и водной средах были подвергнуты изотермическому обжигу при 1250° в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что продукты обжига представляют собой муллит. Это согласуется с литературными данными об образовании муллитовой фазы в области второго экзотермического эффекта при $1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ [Brindley, Nakahira, 1959; Barta, 1959; Калинина, 1963].

Взаимосвязь условий активирования каолинита и положений термических эффектов на его дериватограммах может иметь методическое значение при исследовании генезиса природных минералов. Вероятно, каолиниты, образованные в условиях гумидного выветривания, будут вести себя при нагревании подобно образцам, механически активированным в водной среде, а каолиниты аридного происхождения — подобно активированным в воздушной среде. Этим, по-видимому, можно объяснить различие данных разных исследователей относительно фазового состава продуктов, образующихся в температурном интервале экзотермического эффекта при 960°C .

* Перед образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, термодинамически стабильной при температурах $>1200^{\circ}\text{C}$.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО КАОЛИНИТА

Каолинит — порообразующий минерал, входящий в состав бокситов, которые в настоящее время являются основным сырьем для производства глинозема. В связи с дефицитом высококачественных бокситов становится актуальным использование некондиционного высококремнистого глиноземсодержащего сырья. Одним из интенсивно развиваемых способов является термохимическое обогащение некондиционного сырья [Журкова, 1972; Кузнецов, Деревянкин, 1972; Журкова и др., 1975; Черняк, 1976; Обогащение бокситов, 1978]. Высокое содержание кремния в составе каолинита (43,3% SiO_2) делает необходимой операцию его обескремнивания с целью обогащения остатка алюминием. Поскольку при обжиге природного каолинита при $900\text{--}950^\circ$ образуется смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и аморфной SiO_2 , щелочная обработка продуктов обжига позволяет обогатить смесь окисью алюминия за счет преимущественного растворения аморфного кремнезема в растворе гидроксида натрия. Двоокись кремния, входящая в состав муллита, в условиях указанной обработки в раствор не извлекается. Поэтому для интенсификации термохимического обогащения необходимо избежать образования муллита при обжиге каолинита или, по крайней мере, снизить количество этой нежелательной фазы. Это достигается путем термообработки каолинита, предварительно механически активированного в водной среде. Образующиеся α - и γ -модификации окиси алюминия хуже раство-

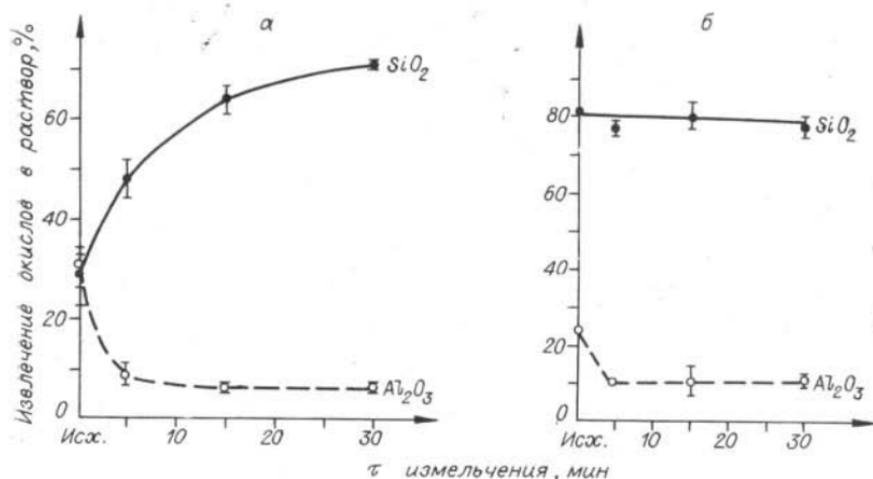


Рис. 20. Степень извлечения алюминия и кремния в жидкую фазу после обработки гидроксидом натрия продуктов обжига при 900°C (а) и 950°C (б) каолинита, активированного в водной среде.

римы в растворе NaOH в сравнении с двуокисью кремния, что позволяет повысить степень обескремнивания каолинита на стадии щелочной обработки за счет преимущественного перехода SiO₂ в жидкую фазу.

На рис. 20 представлены кривые выщелачивания, которые характеризуют степень извлечения Al₂O₃ и SiO₂ в раствор гидроксида натрия (20% NaOH, T:Ж=1:25; t=90°С, τ=2 ч) из продуктов обжига каолинита при 900—950°С. Механохимическая активация каолинита в водной среде в течение 5 мин перед операцией последующей термической обработки уже приводит к 3-кратному уменьшению степени перехода Al₂O₃ в раствор в сравнении с соответствующими данными для неактивированного образца. Однако для достижения степени извлечения двуокиси кремния в раствор на уровне 65—70% требуется не менее 15 мин механической обработки каолинита в водной среде перед его последующим обжигом. Повышение температуры нагревания активированного каолинита до 950°С практически не отражается на кривой выщелачивания Al₂O₃ и приводит лишь к небольшому (на ~ 5%) повышению степени извлечения SiO₂ в раствор гидроксида натрия.

Таблица 3

Химический состав продуктов термохимического обогащения каолинита

№ обр.	Такт, МИН.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	M*	Na ₂ O : Al ₂ O ₃ **
Обжиг при 900°С						
1	0	33,56	29,88	18,22	0,9	1,0
2	5	30,80	34,41	13,71	1,1	0,7
3	15	27,52	39,28	10,22	1,4	0,4
4	30	21,44	48,16	7,44	2,2	0,2
5	60	14,86	56,81	6,52	3,8	0,1
Обжиг при 950°С						
6	0	24,56	46,52	8,73	1,9	0,3
7	5	19,40	49,51	7,95	2,6	0,2
8	15	18,56	53,87	7,80	2,9	0,2
9	30	13,48	54,88	6,02	4,1	0,2

* Кремниевый модуль; стандартная характеристика глиноземсодержащих концентратов — весовое отношение Al₂O₃ : SiO₂.

** Мольное отношение Na₂O : Al₂O₃.

Характеристика бокситовых концентратов, полученных механотермохимическим обогащением с применением планетарной мельницы ПМК-2

Кол-ч. циклов активации	Уд. поверхность, м ² /г	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	П. п. п.	М
0	4,1	11,04	43,00	25,23	0,96	3,9
1	20,2	5,00	47,37	28,53	1,04	9,5
3	29,0	4,96	47,00	29,33	1,08	9,5

Примечание. Условия обжига механически активированной руды: $t=950-1050^{\circ}\text{C}$, $\tau=1$ ч; условия выщелачивания продуктов обжига: 20% NaOH, Т:Ж=1:25, $t=90^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$ ч.

Из данных табл. 3 следует, что максимальная степень обогащения каолинита алюминием достаточно высока и соответствует содержанию 55—57% Al₂O₃ в образцах 5 и 9. Она может быть достигнута при обеих опробованных температурах обжига активированного каолинита: 900 и 950°С, с той разницей, что в первом случае требуемая продолжительность операции активации минерала в 2 раза больше. Если исходить из валового состава продуктов обогащения каолинита и значений кремниевого модуля, приведенных в табл. 4, то для образцов 4, 5, 7—9 они соответствуют стандартным требованиям на бокситы марок Б-4, Б-5, Б-6 и Б-8 [Лайнер, 1961]. Однако фазовый состав продуктов обогащения каолинита, включающий гидросодалит, не позволяет перерабатывать указанные продукты на глинозем при атмосферном давлении по щелочным гидрохимическим схемам, разработанным для бокситов [Лайнер, 1961; Кузнецов, Деревянкин, 1964].

Поскольку продукты обогащения каолинита промывались водой до отрицательной реакции на щелочь и не содержат так называемой «свободной» Na₂O, можно оценить количества Al₂O₃ и SiO₂, содержащихся в составе гидросодалита, исходя из его идеализированной формулы Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O. Расчет показывает, что в образцах 5, 7 и 8, 9 не менее 80% от общего содержания двуокиси кремния входит в состав гидросодалита. Поэтому для технологической переработки на глинозем продуктов механотермохимического обогащения каолинита можно рекомендовать достаточно хорошо разработанный и промышленно освоенный в СССР способ спекания со смесью известняка и соды, так как мольное отношение Na₂O:Al₂O₃ в составах указанных продуктов меньше 1 [Лайнер, 1961; Обогащение бокситов, 1978].

Метод термохимического обогащения с предварительной механохимической активацией минерала, разработанный для мономинерального каолинита, приложим к высококремнистым

бокситам [Лапухова и др., 1973; Юсупов и др., 1976; Юсупов, Лапухова, 1975; Лапухова, 1975; Лапухова, Юсупов, 1975].

Одним из бокситовых месторождений в СССР является Боксонское (Восточная Сибирь), которое до настоящего времени не эксплуатируется из-за трудностей переработки на глинозем традиционными методами, вызванных чрезвычайно тонким взаимопроращением минералов, в том числе цементацией гидроксидов железа на гидроксиде алюминия [Устинова, 1958]. Основными химическими компонентами боксонской руды (вишнево-красная разновидность) являются оксиды алюминия (40,7%), железа (24,0%) и кремния (17,4%), основными фазовыми составляющими — бёмит (12,3—40,2%), диаспор (9,1—24,6%) и сложные силикаты: каолинит, монтмориллонит, пирофиллит, хлорит (35—60%), среди которых относительная доля каолинита достигает в ряде случаев 30%. После 5-минутной активации боксита в планетарной мельнице в водной среде и последующего обжига продукта активации при 975°С в течение часа щелочная обработка (20% NaOH, Т:Ж=1:25; $t=90^\circ\text{C}$, $\tau=2\text{ ч}$) обеспечивает остаточное содержание SiO_2 в бокситовом концентрате не более 4%. Укрупненные лабораторные испытания механотермохимического метода обогащения боксонского боксита подтвердили принципиальную и технологическую возможность глубокого обескремнивания руды. Боксит с начальной крупностью частиц —0,5—(+0) мм подвергался механической обработке в центробежно-планетарной мельнице непрерывного действия типа ПМК-2 (опытный полупромышленный образец с производительностью около 100 кг/ч). Водная бокситовая пульпа непрерывно подается насосом в рабочий барабан емкостью 3 л, а через патрубок барабана непрерывно выводится механически активированный продукт; материал, прошедший обработку в первом цикле, снова пропускается через барабан и т. д.

Остаточное содержание двуокиси кремния в бокситовых концентратах, полученных механотермохимическим обогащением, более чем в 2 раза ниже, чем в концентратах после термохимического обогащения боксита с крупностью —3—(+0,147) мм без предварительной активации [Журкова, 1972].

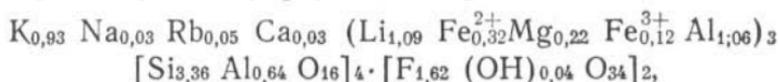
Валовые составы концентратов после механотермохимического обогащения боксонского боксита, содержание Al_2O_3 и значение M удовлетворяют требованиям на бокситы семи марок от Б-2 до Б-8 [Лайнер, 1961]. Эти концентраты могут быть переработаны на глинозем по технологическим схемам, уже опробованным для боксонских бокситов (спекание со смесью соды и известняка [Бенеславский, Герман-Галкина, 1958; Скобеев, 1958, 1963] и спекание в присутствии восстановителя [Хазанов и др., 1958; Шершнева и др., 1976]), с меньшими материальными и, возможно, энергетическими затратами на стадии спекания.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ЛЕПИДОЛИТА

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛЕПИДОЛИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Мономинеральная фракция лепидолита выделена из лепидолитового концентрата, являющегося отходом обогащения полиметаллической руды одного из месторождений Восточной Сибири путем последовательных операций: удаление тяжелых металлов ($\rho > 2,9 \text{ г/см}^3$) путем разделения на фракции в бромформе, магнитная сепарация на роликовом сепараторе СЭМ-138Т, флотация флотореагентом АНП и, наконец, разделение на «наклонной плоскости». Содержание лепидолита в мономинеральной фракции — не менее 95%; минерал представлен железистой разновидностью ($\Sigma \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,6\%$; табл. 5), по классификации А. И. Гинзбурга и С. И. Берхина (1953).

Кристаллохимическая формула минерала, вычисленная по кислородному методу [Булах, 1967], —



пространственная группа C2/m [Годовиков, 1975], политипная модификация 1М. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рефлексам 005, 200, 112, — 12, 202 и 060 с применением металлического кремния в качестве внутреннего стандарта, имеют следующие значения: $a_0 = 5,27 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $b_0 = 9,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $c_0 = 10,17 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 100^\circ 40' \pm 8'$ [Лапухова и др., 1978].

Механическая активация лепидолита в планетарной мельнице М-3 в водной среде вызывает интенсивное увеличение

Таблица 5

Химический состав лепидолита

Компонент	Содержание, мас. %	Компонент	Содержание, мас. %	Компонент	Содержание, мас. %
SiO_2	47,50	CaO	0,48	Li_2O	3,83
Al_2O_3	20,43	MgO	2,06	Rb_2O	1,08
Fe_2O_3	2,23	MnO	1,06	Cs_2O	0,03
FeO	5,35	K_2O	10,35	F	7,25
TiO_2	0,18	Na_2O	0,25	H_2O	0,10

Примечание. Сумма компонентов равна 99,14% при условии $\text{O}=\text{F}_2$.

удельной поверхности минерала (рис. 21). С возрастом продолжительности процесса активации наблюдается уширение всех рефлексов на рентгенограммах, растет общий фон; однако общая дифракционная картина, характерная для лепидолита, в основном сохраняется. Особо следует отметить избирательное уменьшение базальных рефлексов ($I_{005}^{hc} = 80$; $I_{005}^5 = 30$; $I_{005}^{30} = 10$), в то время как изменения интенсивности рефлексов типа $hk0$ и $h0l$ незначительны (рис. 22). Это свидетельствует о преимущественном характере разрушения кристаллической решетки лепидолита по плоскостям совершенной спайности, т. е. перпендикулярно оси c .

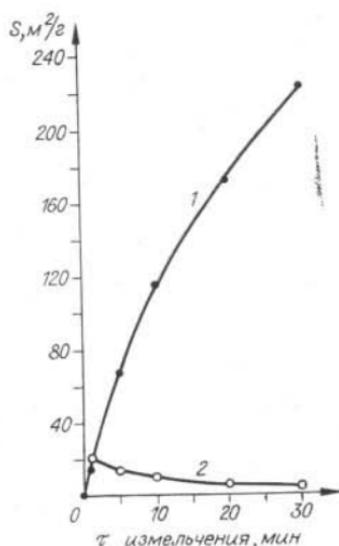


Рис. 21. Удельная поверхность лепидолита в процессе механохимической активации в водной (1) и воздушной (2) средах.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 23), при механической обработке минерала в водной среде основной мотив исходной слоистой структуры сохраняется даже после 30 мин от начала механической активации. Остаются без изменений положение максимумов полос поглощения и их ширина, а также соотношение интенсивностей отдельных полос поглощения. Наибольшие отклонения по сравнению со спектром исходного образца наблюдаются в области $650-850 \text{ см}^{-1}$, особо чувствительной к слоевой неупорядоченности [Стубичан, Рой, 1964]. Некоторое ухудшение разрешения полосы с частотой максимума поглощения 1000 см^{-1} при сохранении ее формы свидетельствует о сохранении элементов структуры внутри слоевого пакета. В то же время дефектность структуры возрастает с увеличением продолжительности механической активации. Рентгенометрические расчеты показывают, что механическая обработка лепидолита приводит к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния и увеличению абсолютного среднеквадратичного микроискажения (рис. 24).

В результате активации лепидолита в водной среде в первую очередь происходит переход в раствор Na^+ и K^+ , расположенных в межслоевом пространстве (рис. 25). Одновременно наблюдается переход в раствор катионов лития, что свидетельствует о частичном нарушении октаэдрического слоя кристаллической структуры и обуславливает появление рентгеноаморфной составляющей в образцах, обнаруживаемой по возрастанию величины общего фона на дифрактограммах.

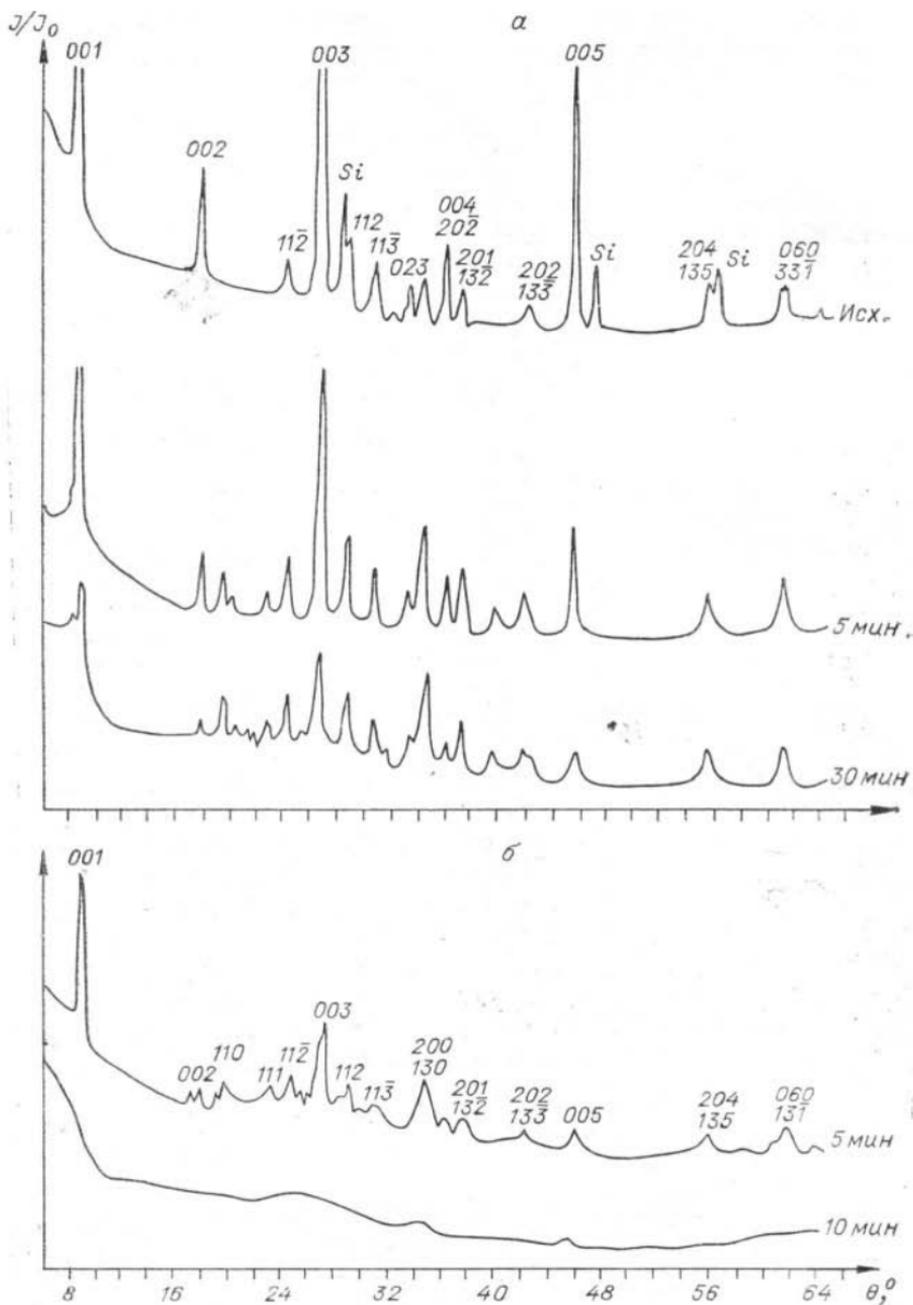


Рис. 22. Дифрактограммы лепидолита, активированного в водной (а) и воздушной (б) средах.

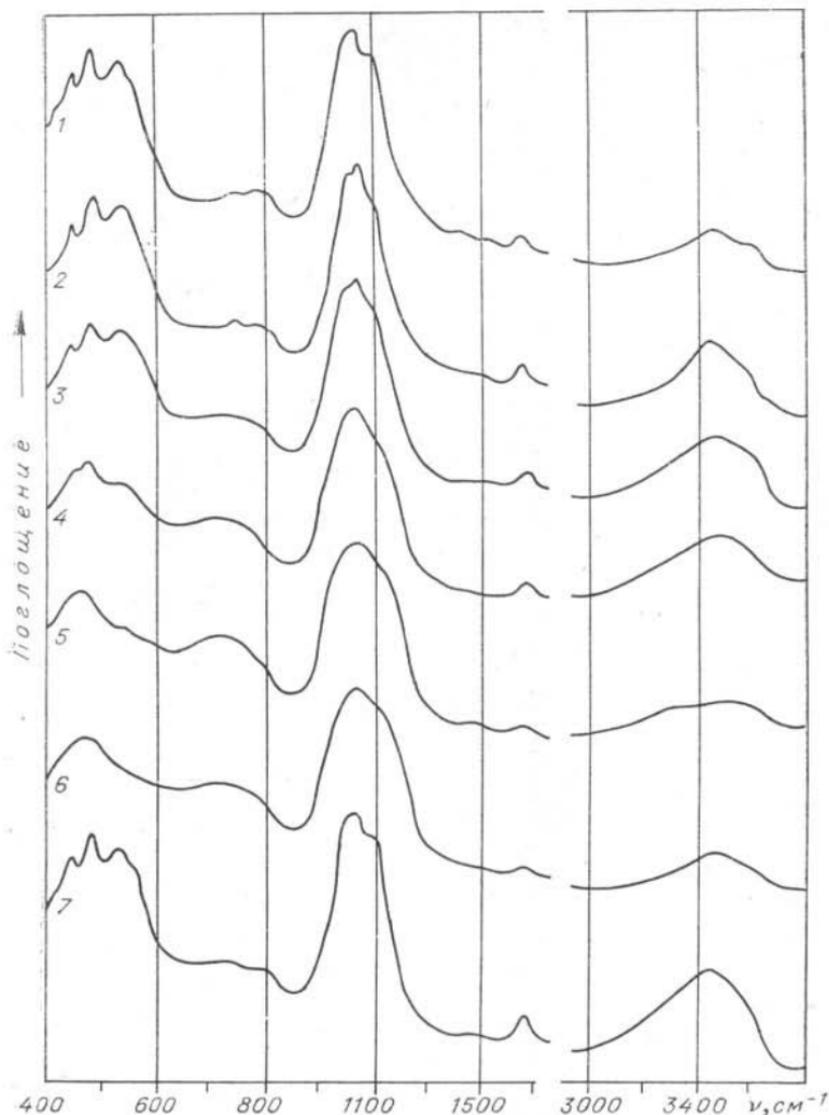


Рис. 23. ИК-спектры лепидолита (1) и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=1, 5, 10, 20, 30$ мин (кривые 2—6 соответственно) и в водной среде при $\tau=30$ мин (7).

Механохимическая активация лепидолита в воздушной среде вносит более глубокие нарушения в его структуру. На ИК-спектрах активированных образцов (см. рис. 23, спектры 2—6) фиксируются значительные изменения полосы поглощения при 534 см^{-1} , обусловленной колебаниями связей $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{Si}$ октаэдрического слоя. При небольших промежутках времени механического воздействия на лепидолит (1 и 5 мин) происходит уширение этой полосы, а при увеличении продол-

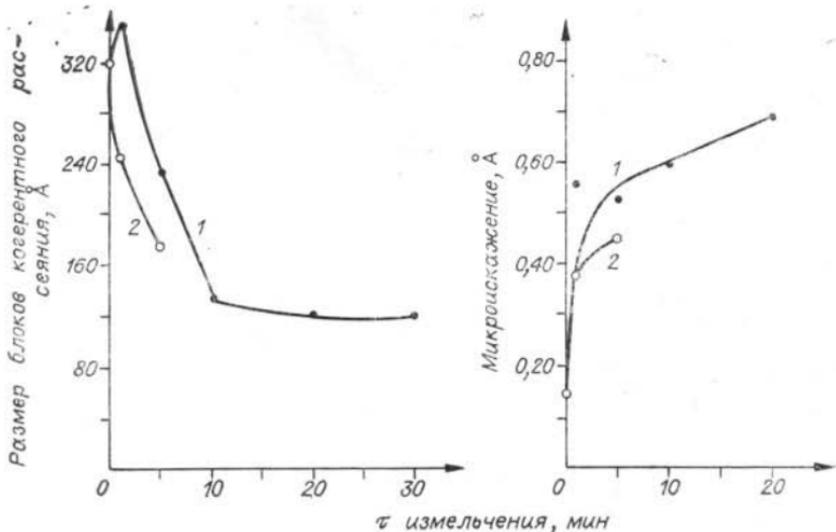


Рис. 24. Размер блоков когерентного рассеяния и величина микроискажений в структуре лепидолита в процессе его активации в водной (1) и воздушной (2) средах. (Расчет значений L и $\sqrt{\Delta L^2}$ проведен по отражениям 003 и 005).

жительности процесса до 20—30 мин она полностью исчезает из спектра. Одновременно изменяется форма полосы поглощения с максимумом при 1000 см^{-1} , обусловленной колебаниями Si—O-связей в тетраэдрах. Заметные изменения наблюдаются в области частот $650—850 \text{ см}^{-1}$, связанной со степенью упорядоченности слоев в структуре и отражающей различные комбинации связей Si—O—Si и Si—O—Al^{VI} [Стубичан, Рой, 1964].

Спектр образца с максимально разрушенной структурой представляет собой совокупность широких куполообразных полос поглощения с максимумами при $465, 725$ и 1030 см^{-1} .

Из приведенных данных следует, что в результате механохимической активации лепидолита в воздушной среде структурные нарушения наиболее существенны в октаэдрическом слое, но затрагивают также и тетраэдрический слой или, по

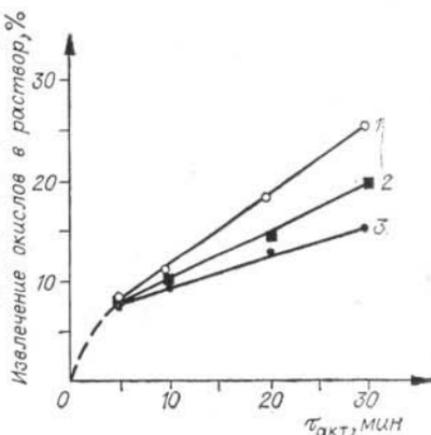


Рис. 25. Степень извлечения щелочных металлов (калий, натрий, литий — 1—3 соответственно) в жидкую фазу в процессе активации лепидолита в водной среде.



Рис. 26. Электронные микрофотографии ($\times 10\,000$) лепидолита (а) и продуктов его активации в воздушной среде при $\tau=1$ и 30 мин (б, в соответственно).

крайней мере, его ближайшее окружение. В составе активированных продуктов уже после 1—5 мин механической обработки минерала проявляется рентгеноаморфная фаза. Особо следует отметить резкое уменьшение интенсивности базальных рефлексов в сравнении с остальной дифракционной картиной. Образец, активированный в воздушной среде в течение 5 мин, по рентгенографической характеристике приближается к политипной модификации лепидолита 1Md, а после 10-минутной активации образец становится рентгеноаморфным (см. рис. 22, б). В начальный момент процесса активации ($\tau=1$ мин) удельная поверхность, как и при активации каолинита в воздушной среде, резко возрастает в сравнении с этой характеристикой у исходного образца лепидолита (см. рис. 21), но затем наступает агрегация тонкодисперсных частиц активированного лепидолита (рис. 26), вызывающая постепенное уменьшение суммарной удельной поверхности продуктов активации.

Как видно из данных рис. 24, размер блоков когерентного рассеяния под действием активации в воздушной среде уменьшается гораздо быстрее, чем при диспергировании лепидолита в воде, однако величина абсолютного среднеквадратичного микроскажения возрастает медленнее. Это является следствием различных путей разрушения кристаллической решетки лепидолита под действием механической активации в воздушной и водной средах. В водной среде разрушение структуры лепидолита при механической обработке происходит по опре-

деленным кристаллографическим направлениям, а именно — по плоскостям, совпадающим с плоскостями спайности.

В воздушной среде, вследствие неориентированного смещения слоев и сеток относительно друг друга по оси b , происходит быстрое разупорядочивание структуры лепидолита. На начальных стадиях разрушение касается в первую очередь межслоевого промежутка: увеличение продолжительности механической обработки минерала приводит к разрушению октаэдрических слоев, затрагивая в последнюю очередь тетраэдрические слои структуры [Лапухова и др., 1978].

Применение метода ЭПР показало [Щербакова и др., 1978], что в спектрах исходного лепидолита и продуктов его активации в воздушной среде как при комнатной температуре, так и при 77 К после γ -облучения парамагнитных центров не наблюдается. Хотя в структуру лепидолита входит некоторое количество ОН-групп, в этой структуре ионы гидроксидов не образуют дефектных форм вхождения, которые специфичны для каолинита. Стабилизация атомарного водорода H^0 , характерная для каолинита, также не имеет места, поскольку в триоктаэдрической структуре лепидолита [Брэгг, Кларингбулл, 1967] отсутствуют позиции, потенциально стабилизирующие атомы водорода H^0 в отличие от диоктаэдрической структуры каолинита, где, как указывалось, 1/3 октаэдрических пустот не заселена алюминием.

При ЭПР исследовании образцов, механически активированных в водной среде, при комнатной температуре обнаружен парамагнитный центр O_2^- с $g=2,006$, аналогичный имеющемуся в каолините. Интенсивность и ширина линии радикала O_2^- в спектрах ЭПР с увеличением времени активации возрастает, что также наблюдалось для каолинита и связано с непрерывным увеличением удельной поверхности образцов обоих минералов в процессе их механической обработки в водной среде.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

На кривой нагревания ДТА лепидолита имеется один эндотермический эффект в интервале температур 750—900° С, относительно природы которого нет единого мнения. В этом температурном интервале происходит выделение в газовую фазу летучих компонентов: воды и фтора (по-видимому, в форме SiF_4) с последующим образованием стекловидной рентгеноаморфной фазы [Цветков, Вальяшихина, 1956; Менжерес, Бергер, 1971; Иванова и др., 1974] или «паралепидолита», структурно родственного исходному силикату [Roy, 1949]. При дальнейшем нагревании из стекловидного продукта образуются новые кристаллические фазы: твердый раствор на

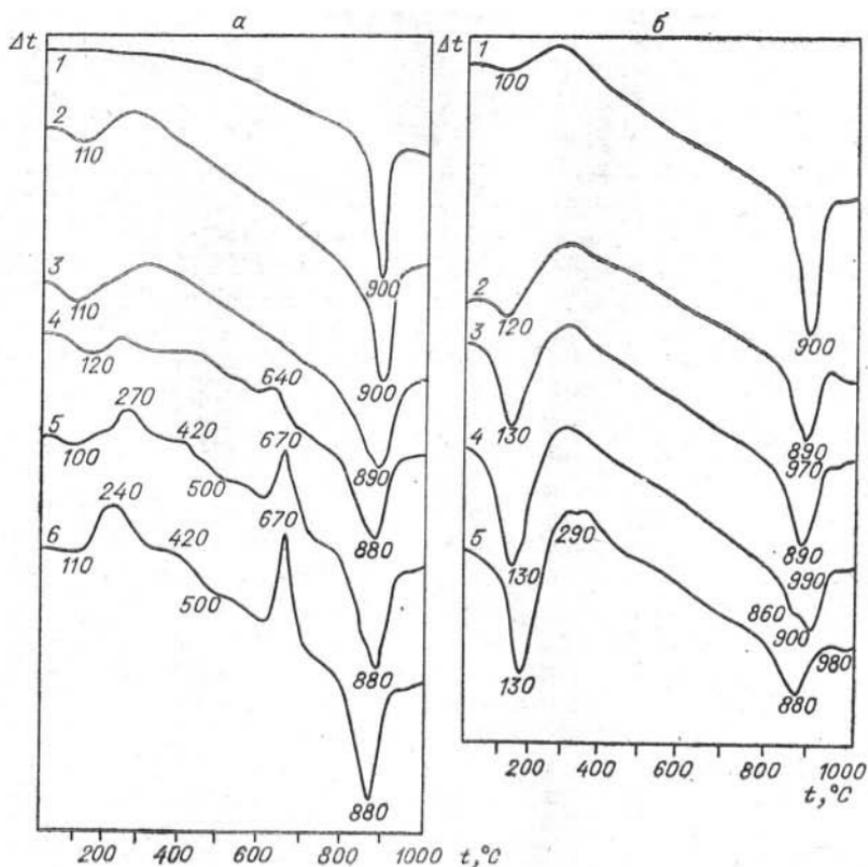


Рис. 27. Дифференциальные кривые нагревания лепидолита (а, кривая 1) и продуктов его активации в воздушной (а) среде при $\tau=1, 5, 10, 30$ мин (2—6 соответственно) и в водной (б) при тех же временах активации (1—5 соответственно).

основе структуры β -сподумена (1300°C , [Коростышевский, Архипова, 1963]), смесь β -эвкрипитита, лейцита и магнетита [Менжерес, Бергер, 1971; Лapidес, Васильев, 1977].

Для активации использовался мономинеральный лепидолит того же месторождения, что и в работе [Менжерес, Бергер, 1971]. Результаты изучения термических фазовых превращений активированного лепидолита в основном совпадают с данными указанных авторов. На дифференциальной кривой нагревания неактивированного лепидолита наблюдается эндотермический эффект с минимумом при 900°C (рис. 27). Он является суммарным тепловым эффектом нескольких процессов: частичного выделения газообразных компонентов — воды и соединений фтора (возможно, SiF_4); частичного разрушения кристаллической структуры лепидолита; плав-

ления неразрушенного минерала и образования стеклообразной рентгеноаморфной фазы. После изотермического нагревания образца при 900°C в течение 80 ч рентгенографически фиксируется смесь новых кристаллических фаз: β -эвкрипитита, лейцита — $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ и магнетита — FeFe_2O_4 .

Лепидолит, активированный в воздушной и водной средах, содержит адсорбированную воду тем в большем количестве, чем выше удельная поверхность продукта активации. Поэтому с увеличением удельной поверхности активированных образцов на их термограммах увеличивается площадь экзотермического эффекта, обусловленного удалением адсорбированной H_2O в газовую фазу (см. рис. 27). Минимум этого эффекта сдвигается в сторону более высоких температур: от 100°C при $\tau_{\text{акт.}} = 1$ мин до 130°C у образца, активированного в водной среде в течение 30 мин. Смещение положения описываемого эффекта, возможно, связано с ростом вклада хемосорбции воды за счет повышения концентрации некомпенсированных связей на поверхности активированных продуктов [Ходаков, 1972; Болдырев, Аввакумов, 1971]. С увеличением продолжительности активации содержание сорбированной воды, судя по кривым TG дериватограмм, возрастет от 0,1 до 8,8%. Об этом же качественно свидетельствует возрастание интенсивности полос поглощения H_2O в ИК-спектрах продуктов активации ($3610, 3440, 1630 \text{ см}^{-1}$; см. рис. 23). Заметим, что в процессе DTA неактивированного лепидолита количество газообразных компонентов, выделяющихся в газовую фазу при 900°C , не превышает 1%, что составляет около 13% от суммарного содержания H_2O и F_2 в исходном минерале. Из данных табл. 6 видно, что при изотермическом обжиге продуктов активации лепидолита происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного состояния; образцы 11—16, подвергнутые обжигу при температурах $\geq 450^{\circ}\text{C}$, вообще не содержат соединений двухвалентного железа. Возможно, небольшой экзотермический эффект с максимумом при 290°C на кривых DTA продуктов активации лепидолита в водной фазе (рис. 27,б) можно связать с процессом окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, хотя соответствующая прибыль веса образца настолько мала, что не фиксируется на кривых DTG и TG , тем более, что одновременно происходит выделение газообразных компонентов, сопровождающееся убылью массы образца. Следует указать, что рассматриваемый окислительный процесс частично происходит непосредственно в ходе самой механической активации лепидолита (ср. данные для образцов 1—5 в табл. 6), что вызывает появление на дифрактограммах активированных образцов дополнительных рефлексов (4,17; 3,77; 2,22; 1,89 Å), которые можно предположительно отнести к окислам трехвалентного железа.

Влияние механической активации и условий изотермического обжига на химический состав лепидолита*

№ обр.	τ _{акт} , мин		t _{обж} , °С	τ _{обж} , ч	Содержание, %		
	в воде	в воздушной среде			F	FeO	Fe ₂ O ₃
1	Без изменения		—	—	7,2	5,3	2,2
2	20	—	—	—	6,4	4,2	7,2
3	30	—	—	—	6,4	4,0	7,4
4	—	20	—	—	7,2	4,3	4,8
5	—	30	—	—	7,2	3,8	7,6
6	20	—	200	3	6,4	3,7	8,4
7	30	—	200	3	6,4	0,7	11,1
8	20	—	300	7	6,4	1,1	10,6
9	30	—	300	7	6,4	—	11,8
10	—	20	300	7	—	1,5	8,5
11	—	30	300	7	7,0	1,0	9,0
12	—	30	450	10	6,9	0	10,2
13	—	20	600	6	5,6	0	9,8
14	—	30	600	6	5,5	0	10,2
15	—	20	700	65	2,0	0	9,8
16	—	30	700	65	0,3	0	10,1

* Данные таблицы составлены без учета привноса железа за счет истирания мелющих тел и стенок барабана, изготовленных из стали.

В эндотермический эффект при 880—900°С на кривой нагревания активированного лепидолита вносят вклад процессы его плавления, разрушения структуры и образования новых кристаллических фаз: гематита α-Fe₂O₃, маггемита γ-Fe₂O₃ и β-эвкриптита. В составе продуктов изотермического обжига продуктов активации (t=920—1000°С, τ=80—100 ч) с высокой достоверностью идентифицируются названные соединения, а также лейцит. Как известно, лейцит и β-эвкриптит разлагаются растворами соляной кислоты с образованием гидросиликагеля [Вертушков, Вдовин, 1970]. После солянокислой обработки продукта обжига лепидолита, активированного в водной среде при τ=30 мин, на рентгенограмме твердого остатка на фоне широкого «галло», обусловленного фазой аморфного SiO₂·nH₂O, все-таки проявляется несколько характеристичных рефлексов исходного лепидолита. Это свидетельствует о высокой термической и химической устойчивости лепидолита даже после его предварительной активации в водной среде.

При активации минерала в воздушной среде процесс окисления Fe²⁺→Fe³⁺ протекает при 240—270° (±20°С), завершаясь к 450°С. Максимум соответствующего экзотермического эффекта на кривых нагревания ДТА смещается к более низким температурам с увеличением продолжительности механической обработки лепидолита, которое приводит также

к появлению четкого экзотермического эффекта с острым максимумом (см. рис. 27), связанного с процессами кристаллизации β -эвкрипитита и лейцита.

Особого обсуждения заслуживает вопрос об образовании шпинелеподобных фаз, так как в продуктах нагревания слюд до температур 1050—1200°С часто присутствуют фазы со структурами типа шпинели [Михеев, Стулов, 1955]. Благоприятное влияние на их образование оказывает термическое разрушение исходной кристаллической решетки с образованием аморфной фазы, в которой ионы алюминия и железа сохраняют шестерную координацию по кислороду и дают начало шпинелеобразной структуре. Поэтому при нагревании минерала, предварительно разрушенного механическим путем до достижения рентгеноаморфного состояния, шпинелеподобная фаза может образоваться при значительно более низких температурах. Действительно, на рентгенограммах продуктов нагревания при 600°С образцов лепидолита после активации в воздушной среде присутствуют характеристичные рефлексы маггемита, принадлежащего к структурному типу шпинели (табл. 7). При повышении температуры обжига активированного лепидолита протекает полиморфное превращение маггемит \rightarrow гематит ($\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [Минералы, 1967].

Из числа алюмосиликатных фаз, кроме β -эвкрипитита и лейцита, можно предполагать образование муллита, на стабильность которого в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ указывали авторы работы [Roy, Osborn, 1949]. Поскольку β -эвкрипитит и лейцит разлагаются в соляной кислоте, а муллит устойчив в ее растворах [Бетехтин, 1956], для надежной идентификации последнего продукты обжига лепидолита, активированного в водной и воздушной средах, были подвергнуты обработке раствором HCl . На дифрактограмме твердого остатка однозначно фиксируются максимумы муллита, а также несколько слабых рефлексов, принадлежащих, вероятно, кварцу.

Таким образом, экзотермический эффект с максимумом при 670°С на кривых ДТА образцов, механически активированных в воздушной среде, связан с кристаллизацией следующих фаз: β -эвкрипитит, лейцит, муллит, кварц, маггемит и гематит.

В условиях дериватографии и даже многочасового изотермического обжига процессы разложения активированного лепидолита и образования новых кристаллических фаз не достигают завершения. Так, в составе продукта, полученного обжигом при 700°С в течение 65 ч, все еще содержится непрореагировавший лепидолит, с плавлением которого связан эндотермический эффект с минимумом при 900°С, несмотря на то, что продолжительность активации исходного минерала составляла 30 мин. Присутствие лепидолита в указанном продукте обнаруживается также по наличию щелочных металлов

Таблица 7

Рентгеновские характеристики продукта нагревания при 700° С лепидолита, активированного в воздушной среде, и фаз, входящих в его состав

№ обр.	Продукт нагревания			β-эв-криптит ASTM, № 13—318	Лейцит ASTM, № 15—47		Маггемит [Браун, 1965]		Гематит [Браун, 1965]	
	I	d, Å	I/I ₀		d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
1	7 о. ш.	11,3*			40	9,50				
2	20	5,47**			50	5,54				
3	6 о. ш.	4,83			80	5,39				
4	13	4,49	20	4,55	40	4,75				
5	9	4,27								
6	12 ш.	3,81***	2	3,90						
7	100	3,52	100	3,53	40	3,60				
8	35	3,46**			35	3,52				
9	70	3,31****			85	3,44				
10	7	3,12			100	3,27				
11	17 ш.	2,96			35	3,09				
12	17 ш.	2,86**			70	2,92	30	2,95		
13	10	2,71**			70	2,84				
14	19 ш.	2,62	10	2,63	55	2,81			100	2,69
15	29	2,52**			40	2,64				
16	9 о. ш.	2,40***	4	2,38	100	2,514	75	2,51		
17	7	2,28	10	2,27	65	2,37				
18	5	2,20							25	2,20
19	9 о. ш.	2,17			50	2,13				
20	11	2,09	8	2,10			15	2,86		
21	7 ш.	1,989*								
22	12	1,900	40	1,91						
23	7 о. ш.	1,848							30	1,838
24	9 о. ш.	1,799***	4	1,76						
25	8 ш.	1,708						1,701		
26	10	1,682			55	1,66	9		45	1,69
27	11 ш.	1,646	25	1,64	40	1,63	20	1,604		
28	11	1,615								
29	11	1,596			40	1,58				
30	9	1,517***	4	1,51	35	1,53				
31	11	1,485			35	1,52				
32	9	1,458	12	1,46	40	1,48	40	1,474		

* Следы лепидолита (ASTM, № 10—485).

** Муллит (ASTM, № 15—776).

*** Кварц (ASTM, № 5—490).

в твердом остатке после солянокислой обработки (0,2% Li₂O и 0,6% K₂O). В продуктах обжига активированного лепидолита при температурах выше 900° устойчивы ранее обнаруженные фазы β-эвкриптит, лейцит и гематит, а также тридимит, поскольку при температуре > 800° наступает фазовое

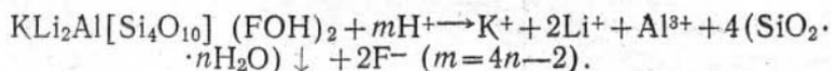
полиморфное превращение кварца в тридимит [Roy, Osborn, 1949].

В заключение отметим, что механическая активация лепидолита в планетарной мельнице усложняет и без того сложный процесс его термоллиза за счет еще большей многофазности продуктов высокотемпературного обжига, в том числе появления фаз маггемита, муллита и кварца, а также примесей пока неидентифицированных соединений.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО ЛЕПИДОЛИТА

Взаимодействие с растворами минеральных кислот

Известно большое число кислотных методов вскрытия лепидолита [Остроушко и др., 1960; Плющев, Степин, 1970; Химия и технология редких и рассеяных элементов, 1976]. Поскольку при комнатной температуре лепидолит кислотоустойчив, все кислотные способы его переработки включают высокотемпературную стадию обжига минерала с реагентом либо стадию предварительного активационного обжига лепидолита. С химической точки зрения наиболее целесообразно использовать серную и плавиковую кислоты, однако технологическое применение последней связано с большими трудностями в аппаратурном оформлении процесса. Несмотря на столетний опыт сернокислотной переработки лепидолита, сравнительно новые варианты этого способа также предусматривают операцию обжига лепидолитовых концентратов и руд; например, при колоночном варианте капиллярного извлечения щелочных металлов из руды раствором серной кислоты руду предварительно нагревают до 800—900°С [Патент Франции, № 1334411, 1963] либо обрабатывают парами серного ангидрида при температурах 600—900° в течение 1—2 ч, пропуская SO₃ в токе инертного газа [Патент США, № 3032389, 1962]. При достаточно высоких температурах растворы неорганических кислот нацело разрушают структуру лепидолита, при этом щелочные металлы и алюминий переходят в раствор, а гидратированная двуокись кремния накапливается в осадке [Бурксер, 1933]:



Скорость и полнота разложения лепидолита значительно увеличиваются, если минерал предварительно подвергнуть механическому активированию. Активация в воздушной среде более эффективна, чем в водной, поскольку для перевода

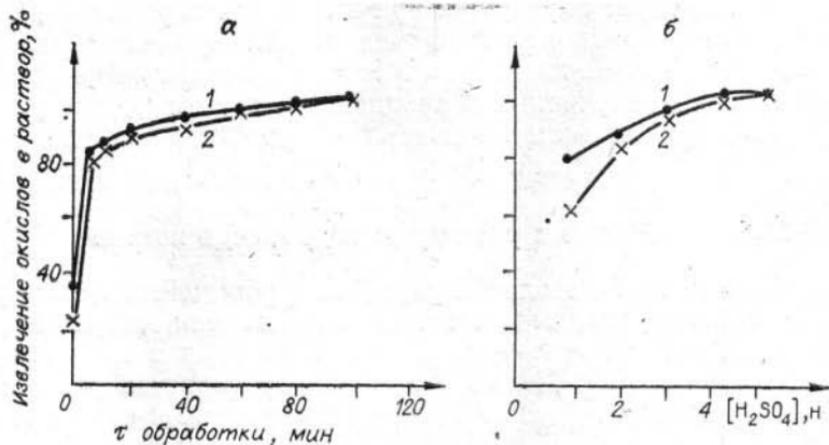


Рис. 28. Степень извлечения алюминия и щелочных металлов (натрий, калий) в жидкую фазу после обработки раствором серной кислоты продуктов активации лепидолита в воздушной (а) и водной (б) средах.

1 — сумма щелочных элементов; 2 — Al_2O_3 .

алюминия в раствор требуется разрушить не только межслоевой промежуток, но и октаэдрический слой структуры лепидолита.

Как следует из рис. 28, 10-минутная механическая активация лепидолита в воздушной среде позволяет извлекать практически весь алюминий в жидкую фазу в следующих условиях сернокислотной обработки активированного продукта: 20%-ный раствор H_2SO_4 , $t=90^\circ\text{C}$, $\tau=1$ ч. В этих же условиях, наряду с алюминием, в жидкую фазу почти полностью переходят щелочные металлы.

Близкие результаты получены при использовании других неорганических кислот — соляной и азотной (табл. 8).

Твердый продукт после кислотной обработки активированного лепидолита представляет собой аморфную гидратированную двуокись кремния, которой в ИК-спектре рассматриваемого продукта принадлежит полоса поглощения с максимумом при 800 см^{-1} , обусловленная колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей в силикагеле [Пономарева и др., 1975]. Ана-

Таблица 8

Степень извлечения в раствор отдельных компонентов (%) из лепидолита, активированного в воздушной среде

Реагент	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3
20%-ная H_2SO_4	98,38	95,65	99,41	99,44
20%-ная HCl	99,31	94,29	97,91	98,02
20%-ная HNO_3	99,02	94,19	99,52	99,34

логичный продукт образуется при кислотной обработке механически активированного каолинита (см. раздел «Взаимодействие с серной кислотой»). После промывания водой и дегидратации полученный безводный кремнезем также удовлетворяет требованиям на товарные продукты — «белакс» и «диатомит обожженный» [Бергер и др., 1978].

Взаимодействие с раствором гидроксида натрия

В щелочных методах переработки лепидолита используют оксиды и гидроксиды металлов, а также соли, действующие как основание (обычно — карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов). Целью этих методов является разрушение минерала и выделение щелочных металлов в форме гидроксидов или солей. В последнем случае щелочные методы вскрытия утрачивают, как правило, самостоятельный характер, становясь вспомогательной операцией для подготовки сырья к последующей обработке кислотами [Плющев, Степин, 1970]. Среди щелочных методов переработки лепидолита следует отметить разложение термически активированного минерала концентрированными водными растворами натриевых солей при 140—300°С [Патент ФРГ, № 1229054, 24.11.1966], растворами карбоната натрия [Патент Великобритании, № 934447, 21.08.1963], смесью растворов карбоната и гидроксида натрия [Патент Великобритании, № 935217, 28.08.1963], растворами бикарбоната натрия [Патент США, № 3112170, 26.11.1963], а также водными растворами гидроксида кальция в автоклавах [Горячева, Игнатъев, 1970].

Из данных, представленных на рис. 25, следует, что уже непосредственно в процессе активации лепидолита в водной среде происходит частичное выделение отдельных компонентов в жидкую фазу, которое при максимальном времени механической обработки, равном 30 мин, не превышает 25% от исходного содержания. Так как под действием механической активации в воздушной среде осуществляется более глубокая деструкция кристаллической решетки минерала, водная обработка при 90°С продуктов активации лепидолита в воздушной среде приводит к повышению степени извлечения алюминия и кремния до 35—38%, а щелочных металлов — до 50—65% (рис. 29), причем переход натрия в раствор несколько преобладает по сравнению с извлечением из других компонентов, хотя этому явлению пока не найдено достаточно убедительного объяснения. Благодаря переходу щелочных металлов в жидкую фазу и, как следствие, повышению ее pH происходит увеличение степени извлечения SiO_2 и Al_2O_3 в раствор. Полученные результаты коррелируют с данными [Хитаров, Колонин, 1962; Овчинников, Масалович, 1966] об относительно большей подвижности ионов натрия по сравнению с ионами

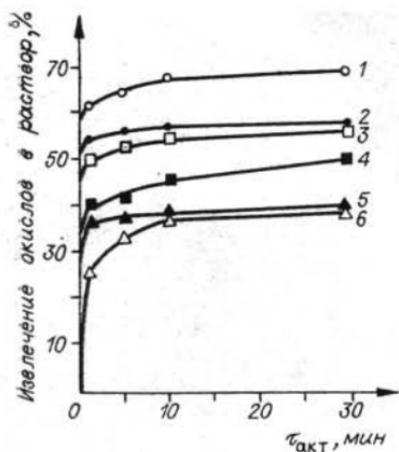


Рис. 29. Степень извлечения алюминия, кремния и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) в жидкую фазу после обработки водой продуктов активации лепидолита в воздушной среде.

1 — Na_2O ; 2 — Li_2O ; 3 — Rb_2O ;
4 — K_2O ; 5 — SiO_2 ; 6 — Al_2O_3 .

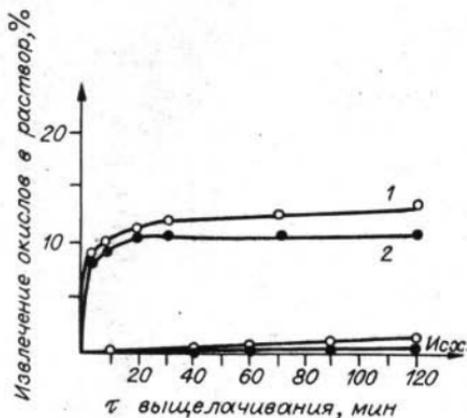


Рис. 30. Степень извлечения алюминия и кремния в жидкую фазу после обработки раствором гидроксида натрия продукта активации лепидолита в водной среде при $\tau = 20$ мин.

1 — SiO_2 ; 2 — Al_2O_3 .

калия, алюминия и кремния при гидротермальной обработке полевых шпатов и альбитизированного микроклина.

Известно, что слоистые силикаты со структурами типа 2:1, к которым относится лепидолит, почти не претерпевают изменений в результате щелочной гидрохимической обработки. Такое поведение определяется структурным фактором: $\text{Me}^{n+}(\text{OH})_n^-$ -октаэдры защищены с обеих сторон слоями тетраэдров, поэтому водород OH -групп не имеет возможности проявить свои протонные свойства и не вступает во взаимодействие с NaOH [Власов, Ремизникова, 1967].

Действительно, неактивированный образец лепидолита, обработанный 20%-ным раствором гидроксида натрия при $T:Ж = 1:25$ и 90°C в течение 2 ч, остается без изменений, сохраняя на дифрактограмме все рефлексы (см. рис. 22) и идентичность ИК-спектра исходного образца (см. рис. 23). При этом в жидкую фазу переходит менее 1% Al_2O_3 и около 3% SiO_2 , т. е. без предварительной активации лепидолит практически не реагирует с раствором гидроксида натрия в вышеуказанных условиях.

На рис. 30 показаны кинетические кривые, характеризующие степень перехода алюминия и кремния в раствор NaOH из исходного минерала и образцов лепидолита, активированных в водной среде при $\tau = 20$ мин. Для максимально достижимой степени перехода SiO_2 , Al_2O_3 в жидкую фазу (для обоих

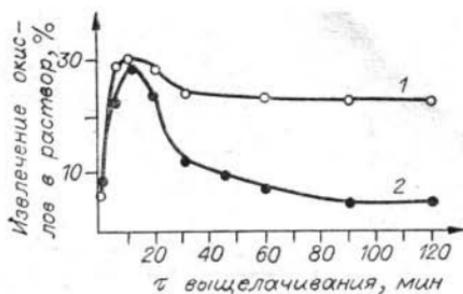


Рис. 31. Степень извлечения алюминия и кремния в жидкую фазу после обработки раствором гидроксида натрия продукта активации лепидолита в воздушной среде при $\tau = 20$ мин.
1 — SiO₂; 2 — Al₂O₃.

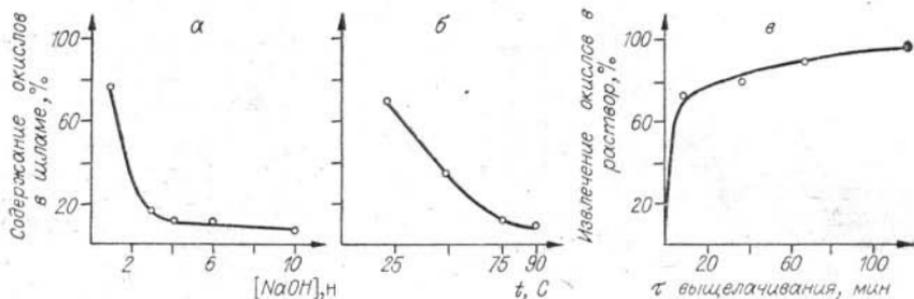


Рис. 32. Влияние условий щелочного вскрытия лепидолита, активированного в воздушной среде, на степень извлечения щелочных металлов: концентрации раствора NaOH (а), температуры (б) и продолжительности процесса (в).

компонентов она близка к 12%) достаточно 20 мин щелочной обработки. Дальнейшее увеличение ее продолжительности до 2 ч практически не изменяет результатов. Возможно, что переход кремния и алюминия в раствор происходит в основном за счет рентгеноаморфной составляющей активированного лепидолита, которая более реакционноспособна по отношению к раствору NaOH, чем кристаллический минерал с дефектной структурой. На кинетических кривых, отражающих степень перехода SiO₂ и Al₂O₃ в раствор как функцию времени щелочной обработки лепидолита, активированного в воздушной среде (рис. 31), имеются максимумы, присутствие которых является результатом наложения двух процессов — разложения активированного продукта в растворе гидроксида натрия и кристаллизации из раствора гидроалюмосиликатной фазы. Второй из указанных процессов предопределен тем обстоятельством, что жидкая фаза реакционной смеси пересыщена по содержанию таких компонентов, как SiO₂ и Al₂O₃ [Лейтейзен, 1936]. В твердом остатке после щелочной обработки активированного лепидолита рентгенографически идентифицируется гидроалюмосиликат натрия, тождественный цеолиту Ж (1,3 Na₂O · 1,0 Al₂O₃ · 2,0 SiO₂ · 2,0H₂O [Жданов и др., 1964]), с каркасной структурой типа содалита. Отметим, что натриевый гидроалюмосиликат того же структурного типа (гидрок-

сосодалит) образуется в результате взаимодействия активированного каолинита с раствором гидроксида натрия (см. раздел «Взаимодействие с гидроксидом натрия»).

Данные, представленные на рис. 32, характеризуют влияние основных параметров процесса выщелачивания активированного лепидолита раствором NaOH на степень извлечения щелочных металлов (Me_2O) в раствор, где $Me_2O = \Sigma Li_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O$, рассчитанную по результатам химического анализа жидкой и твердой фаз с независимым определением каждого из щелочных металлов. Из зависимостей, показанных на рис. 32, определены оптимальные условия щелочной обработки для вскрытия лепидолита, подвергнутого механохимической активации в воздушной среде: концентрация раствора NaOH 20%, $t = 90^\circ C$, $\tau = 2$ ч; продолжительность процесса активации минерала 20 мин. Варьирование величины $T:Ж$ исходной реакционной смеси активированного лепидолита и раствора гидроксида натрия от 1:5 до 1:50 не оказывает существенного влияния на степень перехода щелочных металлов в раствор, которая находится на уровне 91—94% при остаточном содержании Me_2O в твердом шламе не более 5—7% от суммарного содержания этих металлов в исходном лепидолите.

Резюмируя вышеизложенное, следует указать, что как кислотное, так и щелочное вскрытие лепидолита, подвергнутого предварительной механохимической активации, можно осуществить при атмосферном давлении без каких-либо операций высокотемпературного обжига минерала с высоким извлечением щелочных металлов в раствор (не < 90%). С технологической точки зрения кислотные методы переработки лепидолита предпочтительнее щелочных, так как не осложнены вторичными реакциями и обеспечивают отделение щелочных металлов и алюминия от кремния, хотя сопряжены с аппаратными трудностями и процессом разделения алюминия и железа.

Спекание с оксидом и карбонатом кальция*

Универсальным способом вскрытия щелочных алюмосиликатных пород является спекание с известняком при температурах 900—1300°С [Плющев, Степин, 1970]. Состав шихты рассчитан на образование водорастворимых моноалюминатов $Me_2O \cdot Al_2O_3$, где Me — щелочной металл, и связывание кремния в труднорастворимый силикат $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$, остающийся в шламе после операции выщелачивания спеков.

Для неактивированного лепидолита верхняя температурная граница процесса спекания находится в интервале

* В выполнении этого раздела принимали участие Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, В. А. Пушнякова.

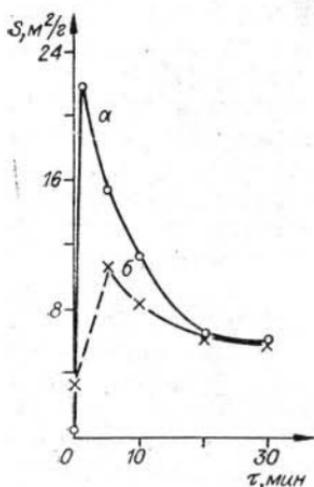


Рис. 33. Удельная поверхность лепидолита (а) и его смеси с оксидом кальция (б) в процессе механохимической активации в воздушной среде.

900—1000°С. Дальнейшее повышение температуры, несмотря на наличие непрореагировавших компонентов шихты, нецелесообразно из-за оплавления спеков и роста содержания алюмоферрита кальция в ущерб образованию целевых фаз $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [Менжерес и др.; 1972; Менжерес, Бергер, 1977]. Как указывают авторы работы [Плющев, Степин, 1970], для известковой схемы спекания нет принципиальной разницы в использовании карбоната или оксида кальция. С учетом этого смесь лепидолита и оксида кальция, полученного прокаливанием реактивного препарата CaCO_3 (ч.д.а.) с молярным отношением (мол. отн.) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2,5$, активировали в планетарной мельнице М-3 при $g=50$ и весовом отношении загрузок минерала и мелющих шаров 1:50.

Удельная поверхность смеси имеет максимальное значение в начальный период активации ($\tau=2\text{—}5$ мин; рис. 33). Однако из этого не следует, что более продолжительная активация лишена смысла, поскольку генерация микродеформаций может продолжаться. В пользу этого предположения косвенным образом свидетельствуют результаты дифференциального термического анализа шихт с различной продолжительностью активации. На кривых нагревания ДТА смесей с $\tau_{\text{акт}}=5, 10$ мин фиксируются лишь два эндотермических эффекта: дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\sim 480^\circ\text{C}$) и термолиза CaCO_3 , которые образовались из CaO в качестве вторичных фаз за период съемки дериватограммы в атмосфере воздуха. На тех же кривых смесей, активированных в течение 20, 30 мин, после эффекта дегидратации гидроксида кальция следует экзотермический максимум (585°C , рис. 34, а), связанный процессом химического взаимодействия между активированными компонентами реакционной смеси, в то время как для шихты без активации этот эффект наблюдается лишь при 955°C (см. рис. 34, б).

Процесс взаимодействия лепидолита и оксида кальция имеет сложную природу вследствие протекания нескольких химических реакций. Положительный знак термического эффекта суммарного процесса обусловлен, вероятно, определяющим вкладом экзотермической реакции образования $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [Бабушкин и др., 1972]. Фазовый состав спеков,

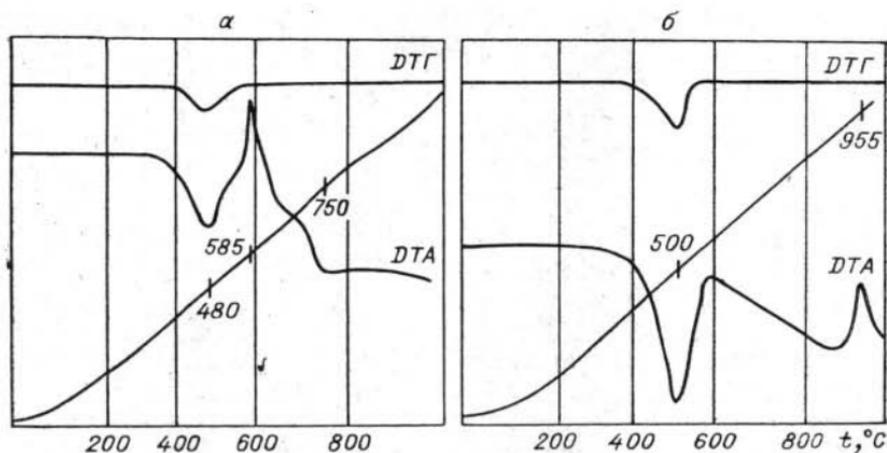


Рис. 34. Дифференциальные кривые нагревания смеси лепидолита с оксидом кальция, активированной при $\tau=20$ мин (а) и без активации (б).

полученных из активированных смесей лепидолита и оксида кальция при температурах $650\text{--}900^\circ\text{C}$, практически идентичен и одновременно близок к составу спеков, полученных из смесей лепидолита и карбоната кальция с обычной степенью измельчения компонентов [Менжерес и др., 1972]. Количественный фазовый состав спеков на основе активированных шихт, рассчитанный по результатам вещественного химического анализа [Арлюк и др., 1970], приведен в табл. 9. Ухудшение фазового состава спеков при $\tau_{\text{акт.}}=30$ мин объясняется для рассматриваемого процесса спекания тем, что механохимическая активация шихты не является интенсифицирующим фактором избирательного действия. Она благоприятствует образованию не только целевых фаз спека ($\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), но и протеканию побочных реакций с образованием алюмината и алюмоферрита кальция, отрицательно влияющих на полноту превращения оксидов щелочных металлов

Таблица 9

Количественный фазовый состав спеков, полученных из активированных смесей лепидолита и оксида кальция при температурах $650\text{--}900^\circ\text{C}$

$\tau_{\text{акт.}}$, мин	$\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3^*$	$\beta=2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Прочие фазы **
5	8,8—11,5	59,1—66,3	22,4—29,1
30	7,5—8,8	58,1—62,5	30,0—33,1

* $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ — суммарное содержание моноалюминатов щелочных металлов.

** Включая фазы $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

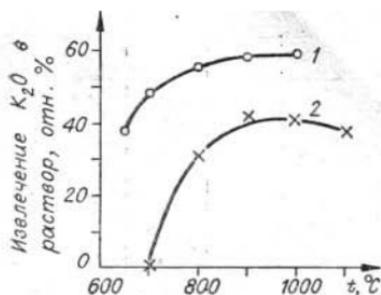


Рис. 35. Степень извлечения калия из спеков, полученных на основе активированных (1) и неактивированных (2) шихт из лепидолита, оксида и карбоната кальция ($\tau=5$ мин).

в алюминаты [Менжерес, Бергер, 1977]. Сравнительные данные по извлечению Me_2O из спеков, полученных из активированной и неактивированной шихты, приведены на рис. 35 в пересчете на K_2O , поскольку в исследуемом лепидолите на долю калия приходится более 60% от суммарного содержания всех щелочных металлов. Из данных рис. 35 видно, что положительное влияние предварительной активации смесей лепидолита с CaO или $CaCO_3$ на процесс их последующего спекания наиболее ярко проявляется при относительно низких температурах ($650-800^\circ C$), хотя и в более высокотемпературной области ($800-1100^\circ C$) разница в извлечении составляет около 20%. Уменьшение интенсифицирующего воздействия активации при $t=800^\circ C$ может быть связано с вышеуказанной неизбирательностью этого фактора, а также с уменьшением концентрации дефектов в активированных продуктах вследствие их отжига при высоких температурах.

Глава 4.

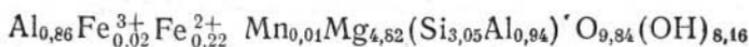
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ХЛОРИТА

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХЛОРИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Образец мономинерального хлорита выделен из породы месторождения Найтурин-Гол (Монгольский Алтай, МНР).

Судя по химическому составу, исследуемый образец хлорита является магниезиальным (34,6% MgO) и принадлежит к группе клинохлор-пеннина [Кеpezинскас, 1965].

Кристаллохимическая формула рассчитана по кислородному методу [Булах, 1967]:



Валовой химический состав хлорита

Компонент	Содержание, мас. %	Компонент	Содержание, мас. %	Компонент	Содержание, мас. %
SiO ₂	32,66	CaO	Нет	Na ₂ O	Нет
Al ₂ O ₃	16,40	MgO	34,61	Li ₂ O	»
Fe ₂ O ₃	0,35	MnO	0,16	Cr ₂ O ₃	0,06
FeO	2,81	K ₂ O	0,03	V ₂ O ₅	Нет
TiO ₂	Нет	NiO	0,05	H ₂ O	13,35

В структурах большинства хлоритов атомы алюминия, занимающие окта- и тетраэдрические позиции, присутствуют примерно в равных количествах; реже количество атомов Al^{IV} немного превышает количество атомов Al^{VI} [Foster, 1962], что имеет место и в нашем случае. Из табл. 10 и кристаллохимической формулы минерала следует, что незначительная часть алюминия и магния в структуре данного хлорита замещена на железо (Fe²⁺ и Fe³⁺).

Базируясь на известных сведениях [Tuddenham, Lyon, 1959], в ИК-спектре хлоритов практически невозможно выделить полосы поглощения, обусловленные колебаниями конкретных связей в тетра- и октаэдрических сетках структуры в результате влияния различных изоморфных замещений (Si⁴⁺ → Al³⁺; Al³⁺ → Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺). Поэтому в процессе механической активации хлорита удается проследить лишь общий характер изменения спектра. Механическая обработка минерала в водной среде принципиально не изменяет последнего (рис. 36). При τ_{акт.} = 30 мин возрастает общий фон поглощения и уменьшаются «прогибы» между отдельными полосами, что, вероятно, связано с увеличением относительного количества аморфной фазы в составе активированного образца и степени дефектности кристаллической фазы. Последнее подтверждается данными табл. 11.

После получасовой механической обработки минерала в водной среде все еще сохраняются основные черты общей дифракционной картины (рис. 37, а), поскольку структурные нарушения локализованы преимущественно по плоскостям спайности (в данном случае они значи-

Таблица 11

Характеристики разупорядочивания структуры хлорита, активированного в центробежно-планетарной мельнице

τ _{акт.} , мин	L, Å	$\sqrt{\Delta\bar{L}^2}$, Å
0	3500	0,27
После активации в водной среде		
5	537	0,41
10	425	0,46
30	239	0,55
После активации в воздушной среде		
1	515	0,52

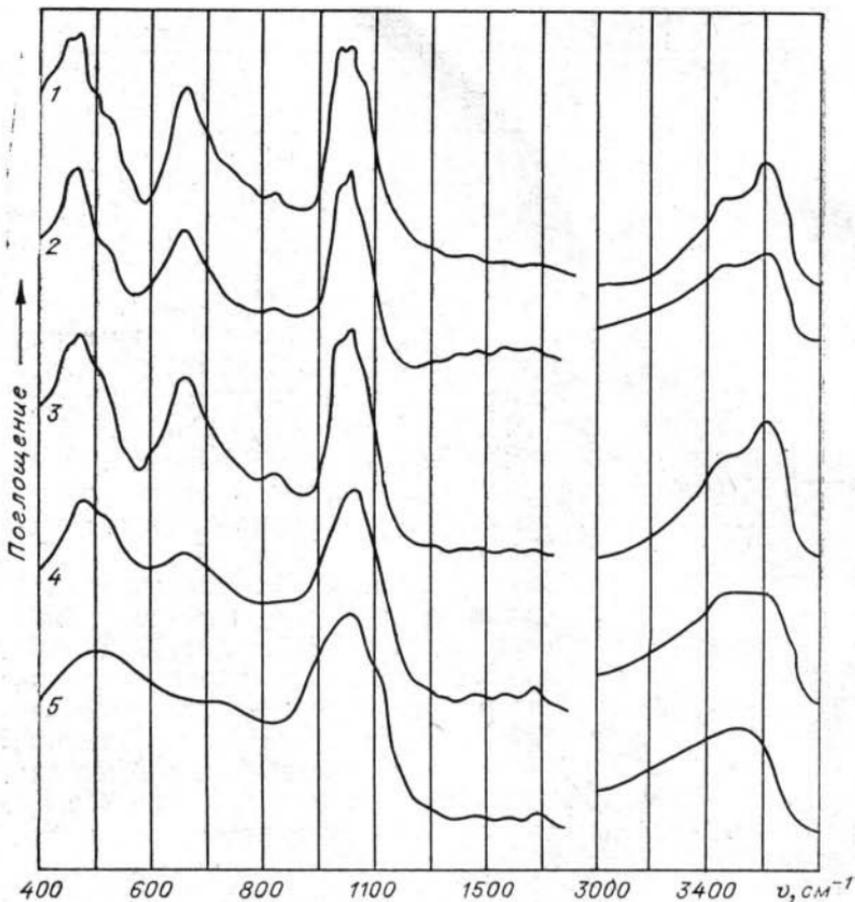


Рис. 36. ИК-спектры хлорита (1) и продуктов его активации в водной при $\tau=30$ мин (2) и воздушной при $\tau=1,5, 30$ мин (3—5 соответственно) средах.

тельно больше в направлении оси c , чем в плоскости ab).

Механохимическая активация хлорита в воздушной среде вызывает глубокую деструкцию кристаллической решетки исходного минерала. В результате механической обработки образца в течение 10 мин в ИК-спектре активированного продукта остаются лишь куполообразные широкие полосы с максимумами поглощения при 500, 700, 1015 и 3500 см^{-1} . Как известно, это характерно для весьма разупорядоченной структуры. Если судить по величине среднеквадратичного микроискажения (табл. 11), активация хлорита в воздушной среде в течение 1 мин почти так же эффективна, как получасовая механическая обработка в водной среде (см. табл. 11).

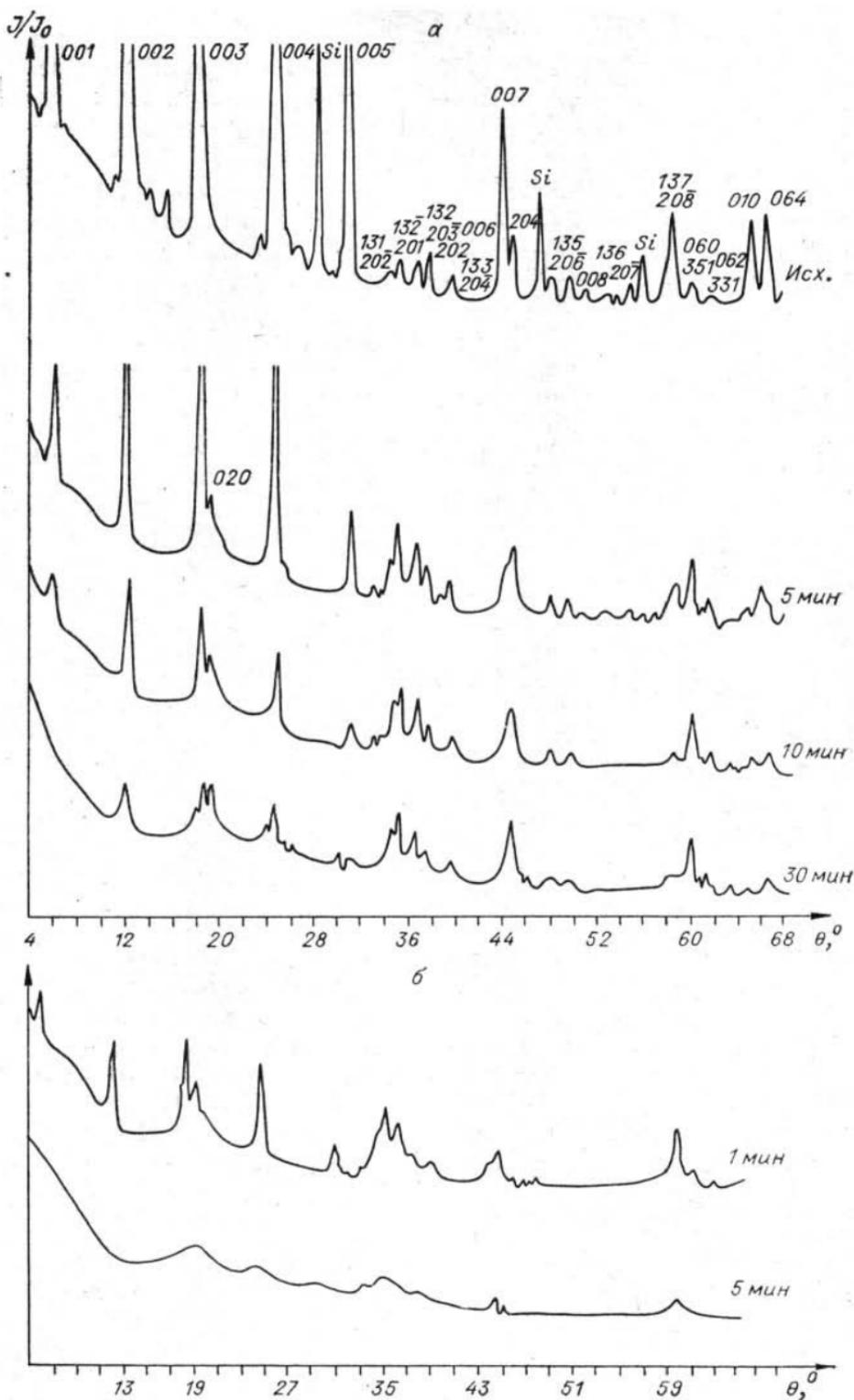


Рис. 37. Дифрактограммы хлорита и продуктов его активации в водной (а) и воздушной (б) средах.

Рентгенографические данные (см. рис. 37, б) находятся в соответствии с результатами ИК-спектроскопии. Механическая активация в течение 1 мин сопровождается резким изменением интенсивности рефлексов типа 001 и исчезновением ряда рефлексов $h0l$, $h01$, $hk1$. Четко разделенные на рентгенограмме исходного образца дублеты 131 и $20\bar{2}$, $13\bar{2}$ и 201 , 132 и $20\bar{3}$, 006 и 202 , 133 и $20\bar{4}$ уширяются и сливаются; хорошо выраженные на первоначальной рентгенограмме рефлексы 010 и 064 исчезают; в то же время рефлекс 060 почти не претерпевает изменений, а рефлекс 020 с возросшей интенсивностью проявляется на дифрактограмме активированного продукта даже более четко. Эти изменения также позволяют заключить, что в структуре хлорита произошло более существенное разупорядочивание по оси c , чем в плоскости ab , т. е. в начальный период ($\tau=1$ мин) процесса активации хлорита в воздушной среде наблюдается аналогия с характером структурных изменений, имевших место в результате активации хлорита в водной среде. На рентгенограмме хлорита, подвергнутого механической обработке в воздушной среде в течение 5 мин, остаются лишь слабые рефлексы 003 , 004 и 060 (ширина отдельного дифракционного максимума соответствует нескольким градусам). После 10-минутной активации хлорита образуется рентгеноаморфная фаза. На основе полученных данных для продуктов активации хлорита в воздушной среде при $\tau_{\text{акт.}}=5$ мин трудно выделить какое-либо преимущественное направление разрушения структуры. В то же время, по данным Г. В. Бриндли (1965), при разупорядочивании хлоритовой структуры по оси b происходит смещение слоев и сеток друг относительно друга на величины $nb_0/3$, как для каолинита. Автором указывается, что при этом в первую очередь должны исчезать рефлексы с $k \neq 3$. Возможно, последнее имеет место при активации хлорита в центробежно-планетарной мельнице. Однако на рентгенограммах, полученных нами, невозможно проследить изменение этих рефлексов вследствие совпадения отражений одновременно от нескольких плоскостей. Для выявления обсуждаемой зависимости необходимы специаль-

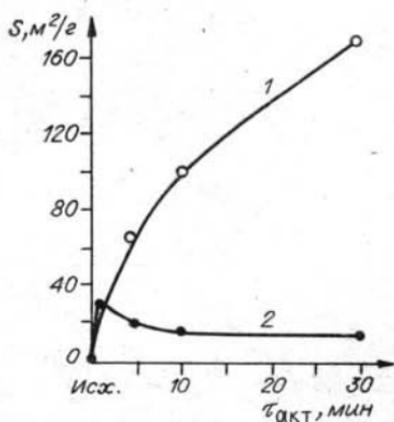


Рис. 38. Удельная поверхность хлорита в процессе его механической активации в водной (1) и воздушной (2) средах.



Рис. 39. Электронные микрофотографии ($\times 10\,000$) хлорита (а) и продуктов его активации в воздушной среде, при $\tau=1$ и 30 мин (б, в соответственно).

ные расчеты вклада интенсивности каждого из совпадающих рефлексов.

Изменение удельной поверхности хлорита в процессе его механической активации носит такой же характер, как при активации каолинита и лепидолита, т. е. в водной среде происходит непрерывный рост суммарной удельной поверхности (от 2—3 до 160 м²/г), а в воздушной ее величина проходит через максимум (30 м²/г) с последующим уменьшением за счет агрегации «первичных» частиц (рис. 38, 39).

Несмотря на разницу в конечных результатах процессов активации минералов, в том числе хлорита, в водной и воздушной средах, можно предположить, что независимо от природы среды в первую очередь должны разрушаться дефектные участки структуры, например в местах изоморфных включе-

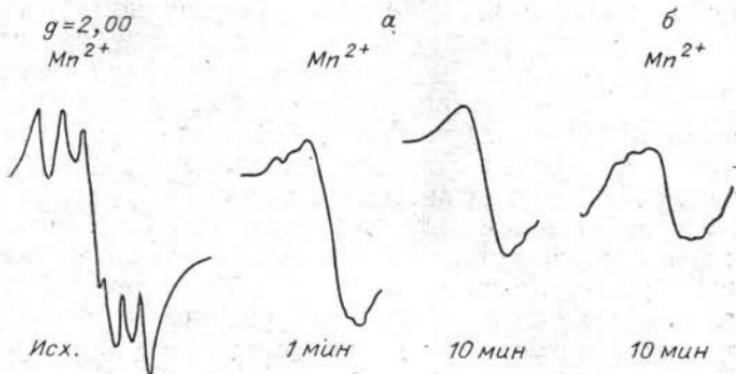


Рис. 40. Спектр ЭПР хлорита в процессе его механохимической активации в воздушной (а) и водной (б) средах.

ний. Для качественного наблюдения за поведением Mn^{2+} (0,16% MnO , см. табл. 10), изоморфно замещающего Al^{3+} и Mg^{2+} в октаэдрических сетках структуры хлорита, использован метод ЭПР. После 10-минутной активации хлорита в обеих средах исчезает характерный спектр Mn^{2+} (шесть компонент вблизи g -фактора, равного 2,0) вследствие окисления двухвалентного марганца и утраты парамагнитного состояния активированным продуктом (рис. 40).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

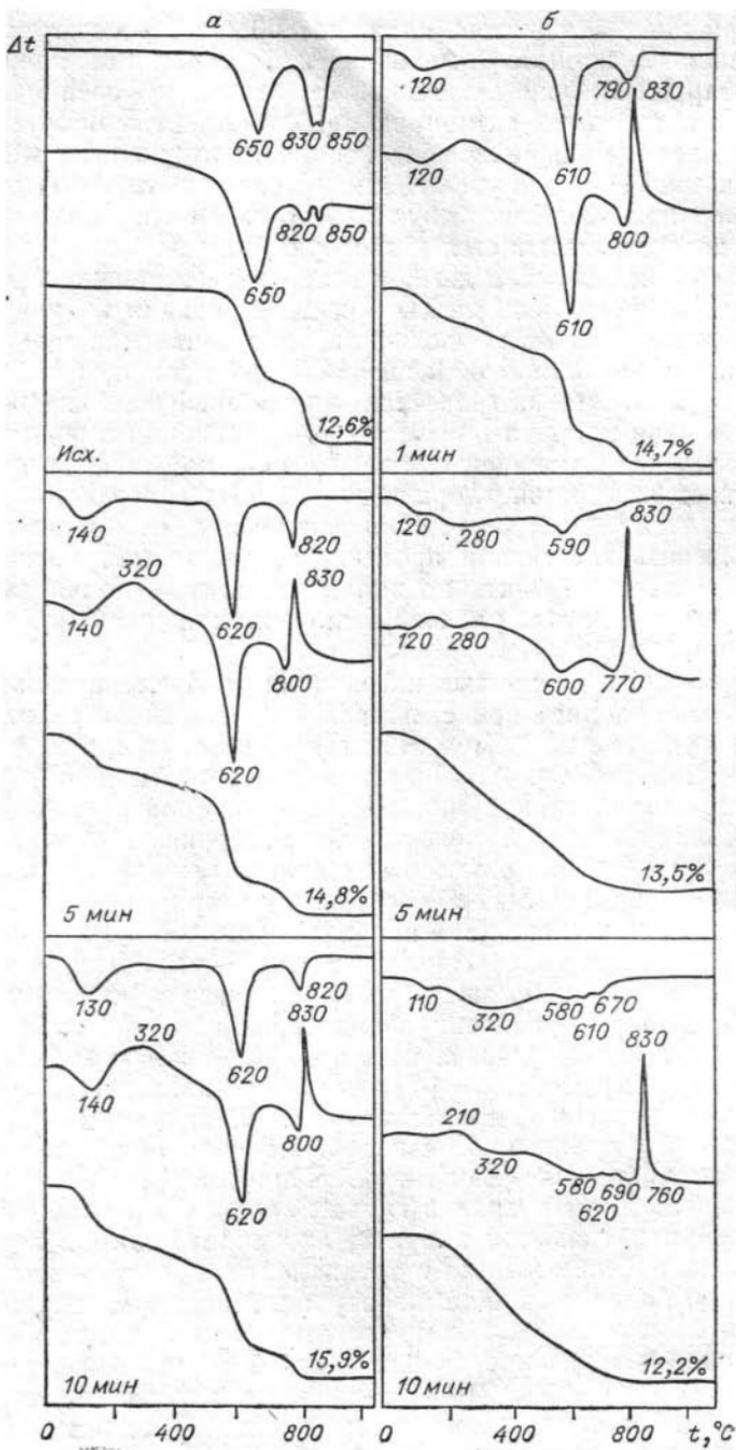
В процессе дегидратации хлоритов OH -группы, входящие в их структуру, выделяются в газовую фазу в форме H_2O в две стадии: при $500—600^\circ C$ происходит дегидратация (дегидроксилизация) бруситового слоя $[Mg_2Al(OH)_6]$, при $700—800^\circ C$ — слюдяного слоя $[Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$. Этими стадиями на кривых нагревания *ДТА* хлоритов обусловлены два эндотермических эффекта. Температура минимума первого лежит в интервале $550—750^\circ C$ в зависимости от химического состава и размера частиц хлорита и понижается с увеличением степени дисперсности минерала. В результате дегидратации бруситового слоя, которая сопровождается большей убылью массы, чем дегидратация слюдяного слоя, происходит разрушение значительной части структуры хлорита. После второй стадии дегидратации хлорита образуется рентгеноаморфная фаза, из которой при $850^\circ C$ с экзотермическим эффектом кристаллизуется двойной ортосиликат магния и железа $(MgFe)_2SiO_4$ со структурой оливина [Иванова, 1949; Sabatier, 1950, 1954; Bradley, Grim, 1951; Mackenzie, 1957; Иванова, Корнилов, 1963; Станишева и др., 1970].

Результаты дифференциального термического анализа для рассматриваемого образца хлорита представлены на рис. 41. На кривой нагревания *ДТА* неактивированного минерала эндотермическому эффекту дегидроксилизации бруситового слоя с минимумом при $650^\circ C$ соответствует убыль массы, равная 8,1%. Дегидроксилизация слюдяного слоя с убылью массы образца 4,5% происходит в температурном интервале $800—850^\circ C$. Сложная форма термического эффекта на кривой нагревания *ДТА* в этом интервале температур может быть объяснена наложением двух эффектов, противоположных по знаку: эндотермического, обусловленного дегидроксилизацией слюдяного слоя, и экзотермического, обусловленного процессом кристаллизации оливина из рентгеноаморфной фазы. (Присутствие оливина обнаруживается рентгенографически в продукте термолиза хлорита, нагретого до $850^\circ C$.)

Механохимическая активация хлорита в водной среде приводит к четкому разделению этих термических эффектов

вследствие смещения минимума эндотермического эффекта дегидратации слюдяного слоя до 800°C . С ростом продолжительности процесса механической обработки хлорита в планетарной мельнице в водной среде на дифференциальных кривых нагревания активированных продуктов наблюдается постепенное уменьшение интенсивности второго из эндотермических эффектов и увеличение интенсивности первого с минимумом при 620°C , что обусловлено увеличением количества воды, которая выделяется в газовую фазу на низкотемпературном этапе процесса дегидратации активированного хлорита. Суммарная убыль массы при дегидратации активированного минерала заметно увеличивается в сравнении с содержанием воды в исходном образце (13,3%) и достигает 17,5% при $\tau_{\text{акт}}=30$ мин. Это объясняется адсорбцией H_2O на поверхности частиц хлорита в процессе его активации в водной среде. Вследствие появления адсорбированной воды в составе продуктов активации хлорита на кривых нагревания ДТА фиксируется эндотермический эффект с минимумом при 140°C , соответствующий процессу ее десорбции. Увеличение площади этого эффекта по вполне понятным причинам коррелирует с ростом удельной поверхности активированных образцов (см. рис. 38).

Кроме того, на кривых нагревания ДТА хлорита, активированного в водной среде, появляется небольшой экзотермический эффект с максимумом при 320°C , обусловленный окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. (В процессе механической обработки хлорита в планетарной мельнице в активированные образцы происходит привнос железа за счет истирания мелющих шаров и стенок барабана, который составлял от 1,2 до 4,5 в расчете на сумму $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ сверх суммарного содержания этих оксидов в исходном минерале — см. табл. 10.) Однако соответствующее увеличение массы термографически не фиксируется из-за одновременно происходящего процесса дегидратации минерала, связанного с потерей массы образца. Судя по характеру дифрактограммы, продукт активации хлорита в водной среде при $\tau_{\text{акт}}=10$ мин после последующего прокаливания при 400°C представляет собой хлорит, в структуре которого по сравнению с необожженным активированным образцом произошло некоторое тепловое упорядочивание, характерное для минералов группы слюд [Михеев, Стулов, 1955]. При нагревании хлорита, активированного в воздушной среде, переход железа в трехвалентное состояние происходит при более низких температурах. Максимум экзотермического эффекта, обусловленного этим процессом, при увеличении продолжительности механической обработки хлорита смещается от 280 до 210°C . Продукты активации хлорита, полученные в воздушной среде, после прокаливания при 400°C становятся рентгеноаморфными.



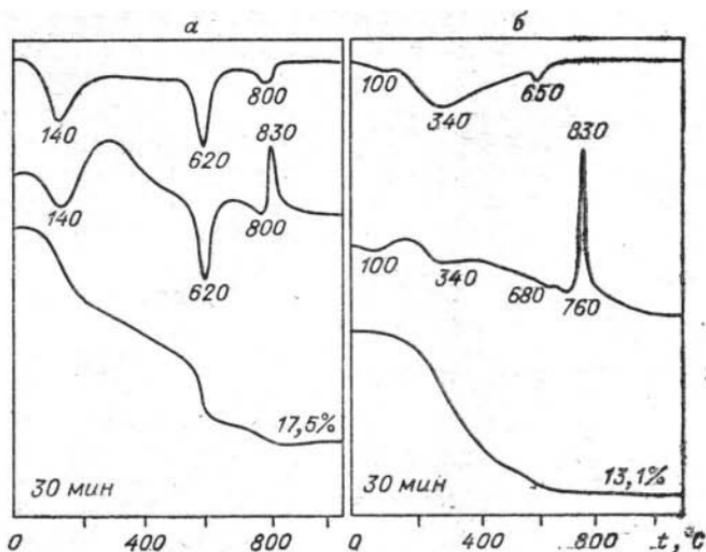


Рис. 41. Дериватогаммы хлорита и продуктов его активации в водной (а) и воздушной (б) средах.

С возрастанием степени разупорядоченности структуры хлорита наблюдается постепенное смещение в более низкотемпературную область и уменьшение интенсивности эндотермических эффектов дегидроксилизации бруситового и слюдяного слоев вплоть до практически полного их исчезновения на кривой нагревания ДТА (рис. 41): выделение воды в газовую форму происходит постепенно в широком температурном интервале (например, от 100 до 700° для образца, активированного в воздушной среде при $\tau_{\text{акт.}} = 10$ мин).

Полученные результаты подтверждают данные П. В. Ивановой и Н. А. Корнилова (1963) о влиянии степени дисперсности на термическое поведение хлоритов. Однако эти авторы считают, что термические свойства минерала определяются лишь размерами его частиц. Как показывают наши результаты, наряду с этим фактором важную роль играет степень совершенства структуры минерала, которая зависит от экспериментальных условий его механической активации, предшествующей обжигу.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО ХЛОРИТА

Взаимодействие с раствором серной кислоты

Неактивированный магнезиальный хлорит относится к числу минералов, достаточно устойчивых к действию кислот. После обработки раствором серной кислоты (20%) при 90°С в течение 2 ч в жидкую фазу переходит около 12%

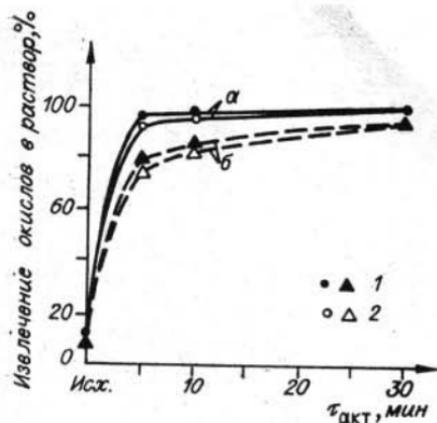


Рис. 42. Степень извлечения алюминия и магния в жидкую фазу после обработки раствором серной кислоты хлорита и продуктов его активации в воздушной (а) и водной (б) средах.

1 — Al₂O₃; 2 — MgO.

алюминия и магния она близка к 80% (см. рис. 42); в твердой фазе после кислотной обработки присутствует неразложившийся хлорит.

После активации хлорита в воздушной среде и последующей кислотной обработки происходит практически полное выделение указанных компонентов в жидкую фазу (см. рис. 42). Соответствующий твердый остаток представляет собой аморфную гидратированную двуокись кремния (рис. 43).

Взаимодействие с раствором гидроксида натрия

Как известно [Власов, Ремизникова, 1967], для гидрохимического разложения хлорита растворами гидроксидов щелочных металлов существенное значение имеют состав и размер частиц минерала. Большие пластинчатые кристаллы магнезиального хлорита не обнаруживают видимых изменений, в то время как мелкодисперсный железистый хлорит разлагается под действием раствора NaOH с образованием рентгеноаморфной твердой фазы.

При щелочной обработке магнезиального хлорита, изучавшегося нами, также получались различные результаты. После выщелачивания неактивированного хлорита 20%-ным раствором гидроксида натрия при 90°С в течение 2 ч наблюдается небольшой переход основных компонентов минерала в жидкую фазу в количествах: 6,1% SiO₂, 4,3% Al₂O₃ и 1,2% MgO от их первоначального содержания в образце. В твердой фазе образуется новый слоистый гидросиликат с базальным межплоскостным расстоянием 15,7Å, для которого на рентге-

алюминия и магния от их содержания в исходном образце (рис. 42)). По данным ИК-спектроскопии и рентгенографии, структурные нарушения ограничиваются лишь некоторой деформацией кристаллической решетки. Гидрохимическое разложение минерала ограничивается, вероятно, образованием поверхностного слоя гидросиликагеля на частицах хлорита.

Механическая активация в водной среде обеспечивает интенсифицирующее влияние на степень извлечения названных металлов в раствор серной кислоты; при $\tau_{\text{акт.}}=30$ мин для

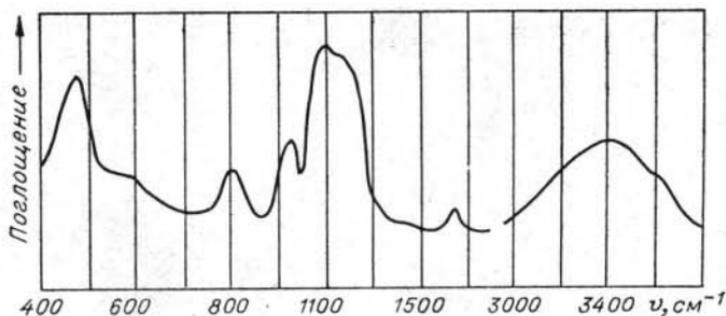


Рис. 43. ИК-спектр гидросиликагеля, полученного после кислотной обработки хлорита, активированного в воздушной среде.

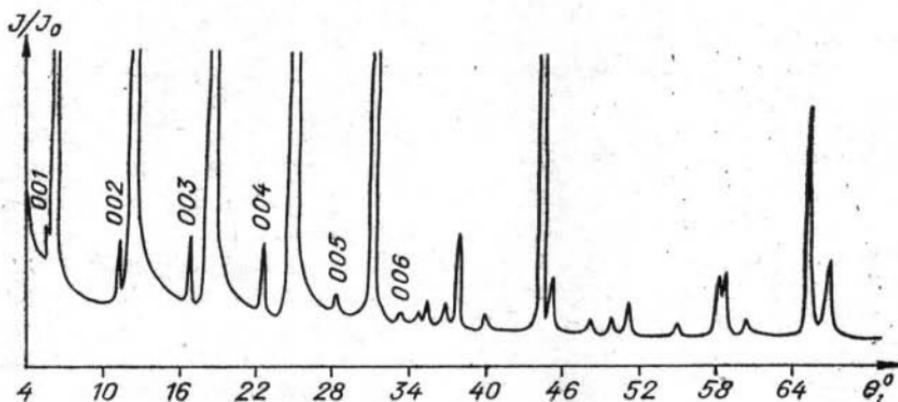


Рис. 44. Дифрактограмма твердой фазы после обработки раствором гидроксида натрия неактивированного хлорита.

нограмме твердого остатка после щелочной обработки хлорита фиксируется шесть порядков отражений (рис. 44). Вновь образованный гидросиликат со слоистой структурой имеет большую элементарную ячейку, чем исходный хлорит, у которого соответствующее базальное расстояние равно 14,3Å. Подобная картина наблюдалась ранее в процессе щелочной обработки вермикулитизированной разновидности хлорита [Власов, Ремизникова, 1967].

Активирование хлорита в воздушной среде при сохранении прежними условий щелочной обработки продукта активации приводит к образованию рентгеноаморфной и кристаллической фаз после операции выщелачивания. Это позволяет предполагать, что структура исходного еще не разложенного хлорита играет роль своеобразной «матрицы» для формирующейся структуры новой слоистой фазы независимо от того, образуется ли эта фаза путем кристаллизации из раствора или путем непосредственной структурной перестройки. Продукты активации хлорита в воздушной среде рентгеноаморфны, в связи с чем не могут выполнять указанную роль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность вышеописанных данных позволяет провести сравнительный анализ и выявить основные зависимости, отражающие изменение физико-химических свойств слоистых силикатов в процессе их механохимической активации.

Очевидно, что в число факторов, определяющих характер разрушения структур слоистых силикатов при их механической обработке в центробежно-планетарной мельнице, входят тип структуры минерала, продолжительность процесса активации и среда, в которой он осуществляется.

Активация слоистых силикатов в водной среде связана преимущественно с диспергированием их частиц по направлениям, совпадающим с плоскостями спайности, и разрывом связей, локализованных в указанных плоскостях. Рентгенографически это проявляется в уменьшении интенсивности всех рефлексов и возрастании уровня фона. Однако даже после 30—60-минутной механической обработки минерала в мельнице на дифрактограммах активированных продуктов сохраняются наиболее интенсивные максимумы, характерные для исходных структур. Это свидетельствует о сохранении основного структурного мотива изученных слоистых силикатов даже при достижении высоких значений удельной поверхности (~ 85 — 220 м²/г) у продуктов их активации.

Механическая активация слоистых силикатов в воздушной среде связана с глубокими структурными нарушениями вследствие разупорядочивания исходных кристаллических решеток путем ориентированного или беспорядочного смещения слоев и сеток относительно друг друга. Известно, что смещение такого рода приводит к возникновению дислокационных взаимодействий, которые имеют своим следствием снижение степени кристалличности минералов со слоистыми структурами [Бриндли, 1965; Дриц, 1966]. В зависимости от типа структуры минерала на рентгенограммах продуктов активации с разупорядоченной кристаллической решеткой исчезают рефлексы определенных групп, чувствительные к эффекту разупорядочивания и специфичные для каждого из минералов.

Активация каолинита, лепидолита и хлорита в воздушной среде во всех случаях приводит к рентгеноаморфному состоянию активированного продукта, которое достигается после 10-минутной обработки минерала в планетарной мельнице.

Характер структурных нарушений, которые обуславливают в конечном счете образование рентгеноаморфной фазы, различен для разных слоистых силикатов. В структуре каолинита (тип 1:1) преимущественно нарушаются связи $\text{Si—O—Al}^{\text{VI}}$ и $\text{Al}^{\text{VI}}\text{—O}$ в октаэдрическом слое при сохранении Si—O -связей тетраэдрического слоя и рудиментов первоначального порядка в расположении тетраэдрических слоев.

Структурные нарушения в кристаллической решетке лепидолита (тип 2:1) локализованы преимущественно в межслоевом пространстве и октаэдрическом слое. Тетраэдрический слой в структуре лепидолита более устойчив в условиях механохимической активации, чем вышеназванные ее фрагменты, но более изменен, чем тетраэдрический слой в разупорядоченной структуре активированного каолинита.

Для слоистой структуры хлорита (тип 2:2) не выявлено какого-либо преимущественного направления (фрагмента) структурных нарушений в процессе активации минерала в воздушной среде: она разрушается по всем кристаллографическим направлениям за счет неориентированного смещения слоев и сеток, роль которого уже обсуждалась.

На основании имеющихся данных пока не представляется возможным дать детальное описание механизма деструкции слоистых силикатов в водной и воздушной средах, однако несомненно, что он различен. Для всех изученных минералов механохимическая активация вызывает уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния и рост микроискажений по мере разупорядочивания исходной кристаллической решетки. При этом в ходе активации минерала в водной среде размеры блоков когерентного рассеяния уменьшаются гораздо медленнее, чем при осуществлении процесса в воздушной среде при прочих равных или близких условиях. При одинаковых размерах блоков когерентного рассеяния величина среднеквадратичных микроискажений для продуктов активации, полученных в водной среде, значительно превышает соответствующий параметр у минералов, активированных в воздушной среде. Это не только свидетельствует о различии механизма деструкции одного и того же минерала в водной и воздушной средах, но и показывает, что изменение среды, в которой осуществляется процесс его механохимической активации, дает возможность получения структур слоистых силикатов различной степени упорядоченности при одинаковых размерах блоков когерентного рассеяния.

Механохимическая активация слоистых силикатов приводит к изменению ряда их физико-химических свойств по сравнению с аналогичными характеристиками у неактивированных минералов: росту сорбционной емкости по отношению к парам воды и кислороду, повышению реакционной способности в процессах гидрохимического взаимодействия с растворами неорганических кислот и гидроксида натрия, а также к изменению последовательности и природы фазовых превращений в процессах термоллиза активированных продуктов при их нагревании до 1000—1200° С. Эти изменения обусловлены совокупным влиянием роста удельной поверхности продуктов активации рассматриваемых минералов и возникновения структурных дефектов, роль которых, несомненно, очень важна для интенсификации химических процессов с участием активированных слоистых минералов, а для направленного механического воздействия на эти процессы первостепенна. Выявление природы структурных дефектов, генерируемых механической активацией слоистых силикатов, и оценка их вклада в результирующий механический эффект — предмет будущих исследований.

В прикладном плане важным следствием разупорядочивания кристаллических решеток слоистых силикатов является резкое повышение их реакционной способности при атмосферном давлении по отношению к растворам кислот и гидроксида натрия. В результате кислотной обработки предварительно активированных минералов (каолинит, лепидолит, хлорит) степень разложения исходного силиката близка к 100% с одновременным разделением кремния, остающегося в твердом остатке в форме гидросиликагеля, и переводом металлов (щелочные металлы, магний, алюминий и железо) в раствор.

Отличительной особенностью щелочного вскрытия активированных слоистых силикатов является одновременное протекание двух основных химических процессов: собственно разложения под действием раствора гидроксида натрия с переводом большинства компонентов (кроме магния и железа) в раствор и образования гидроалюмосиликата натрия с каркасной структурой, выделяющегося в осадок: гидросодалита — в случае каолинита и цеолита Ж в случае лепидолита*. Пока отсутствуют какие-либо сведения о путях образования фазы «вторичного» гидроалюмосиликата натрия, в числе которых могут реализоваться альтернативные возможности: кристаллизация из раствора или топохимический процесс на поверхности частиц исходного слоистого силиката. В первом

* Оба принадлежат к кристаллической группе содалита.

случае определяющее значение имеет растворимость натриевого гидроалюмосиликата в растворе гидроксида натрия, во втором — степень близости слоистого силиката и каркасного гидроалюмосиликата натрия с содалитоподобной структурой.

Результаты, изложенные в настоящей работе, не позволяют согласиться с ранее высказанным мнением [Власов, Ремизникова, 1967] о том, что при действии щелочных растворов на слоистые силикаты со структурами типа 2:1 степень совершенства кристаллической решетки и размеры кристаллов минерала не имеют значения. Как было показано выше, разупорядочивание решетки и уменьшение размеров частиц в результате механохимической активации минерала обуславливает резкую интенсификацию процесса гидрохимического разложения активированного продукта раствором гидроксида натрия. Из работы тех же авторов вытекает, что в неактивированном состоянии реакционноспособными по отношению к растворам гидроксида натрия являются только те минералы, у которых октаэдрический алюмоокислородногидроксильный слой не закрыт с обеих сторон тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, что дает возможность протонированному водороду ОН-групп вступать в реакцию с NaOH . Среди изученных нами к таким минералам принадлежит только каолинит. С этой точки зрения неактивированный лепидолит практически не должен взаимодействовать с раствором гидроксида натрия, а полнота гидрохимического разложения хлорита ограничена наличием в его структуре октаэдрических бруситовых слоев с «открытыми» гидроксильными группами. Поэтому разрушение октаэдрических слоев в структурах изученных слоистых силикатов в результате их механохимической активации приводит к существенному повышению их реакционной способности за счет «раскрытия» ОН-групп этих фрагментов структуры.

Существенное влияние оказывает предварительная механохимическая активация на природу и температурные интервалы фазовых превращений, происходящих в процессах дегидратации и термоллиза слоистых силикатов.

В первую очередь это выражается в появлении новых термических эффектов на кривых нагревания ДТА активированных минералов. В результате механохимической активации в водной среде на дериватограммах всех активированных минералов появляется эндотермический эффект с минимумом при $130\text{--}140^\circ\text{C}$, обусловленный выделением адсорбированной воды в газовую фазу. Площадь этого эффекта находится в прямой зависимости от величины удельной поверхности образца, которая с возрастанием продолжительности процесса непрерывно увеличивается. В воздушной среде увеличение удельной поверхности происходит только в первые минуты механической обработки, а затем вследствие агрегации частиц

она уменьшается. Поэтому адсорбированная вода термографически фиксируется лишь в продуктах активации с достаточно развитой удельной поверхностью (20—40 м²/г), когда еще невелик вклад процесса агрегации «первичных» частиц ($\tau_{\text{акт}} \leq 5$ мин). Эффект сорбции кислорода в форме радикала O_2^- на поверхности механически активированных в водной среде каолинита и лепидолита, обнаруженный с помощью ЭПР, также коррелирует с изменением удельной поверхности этих минералов.

В интервале температур 240—340°С на дифференциальных кривых нагревания железосодержащих слоистых силикатов — лепидолита и хлорита — появляется экзотермический эффект, связанный с процессом окисления железа ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), изоморфно замещающего алюминий или магний в этих структурах. Относительно природы соединений, в состав которых входит трехвалентное железо при температурах этих эффектов, нельзя сделать однозначного заключения. Конечной железосодержащей фазой, обнаруживаемой рентгенографически при температурах выше 700°С, является гематит — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поскольку железо, входящее в состав октаэдров $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{6-x}]$, при нагревании неактивированных лепидолита и хлорита не переходит в трехвалентное состояние вплоть до 900 и 700°С соответственно, следует заключить, что низкотемпературная реакция окисления железа (240—340°) в процессе термолиза активированных образцов обусловлена предварительным механическим разрушением октаэдрических слоев в их структурах. Наряду с появлением новых термических эффектов в результате разупорядочивания кристаллических решеток слоистых силикатов в процессе механической обработки происходит перемещение в более низкотемпературную область термических эффектов, обычно наблюдаемых на дифференциальных кривых нагревания неактивированных минералов. Так, процессы дегидратации активированных образцов каолинита и хлорита, являющиеся следствием разрушения связей $\text{Me}-\text{OH}$ ($\text{Me}-\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}$) в октаэдрических слоях структур, начинаются при комнатных температурах, а минимумы соответствующих эндотермических эффектов фиксируются при 240—320°С вместо 500—800°С на термограммах неактивированных минералов.

Сочетание механохимической активации слоистых силикатов, проводимой в различных условиях, и последующей термической обработки продуктов активации дает возможность варьировать характер фазовых превращений и соответственно состав продуктов термолиза. Так, при любых фазовых превращениях каолинита, нагретого до 1000°С, образуется рентгеноаморфная двуокись кремния, а природа кристаллической фазы зависит от наличия и условий предваритель-

ной механохимической активации: из минерала, активированного в водной среде, образуется оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); после активации в воздушной среде — муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); термолиз неактивированного каолинита приводит к образованию смеси указанных фаз.

Таким образом, механохимическая активация слонстых силикатов открывает перспективы технологического использования различных видов минерального сырья, рассматриваемого в настоящее время в качестве некондиционного (каолинит, каолинитсодержащие бокситы, лепидолит), путем резкого повышения эффективности операции термохимического обогащения и гидрохимического вскрытия с последующей комплексной переработкой на соединения щелочных металлов, алюминия и кремния.

ЛИТЕРАТУРА

- Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979. 254 с.
- Авдеева Т. И., Ворсина И. А.** ИК-спектры малокремнистых гидроалюмосиликатов натрия.— Изв. АН СССР. Серия хим., 1969, № 10, с. 2197—2203.
- Арлюк Б. И., Кириллова Т. А., Ермолаева Э. М., Смирнова М. Н., Фифарова И. Б.** Определение фазового состава алюминатных спеков и шламов химическим методом.— В кн.: Труды ВАМИ, № 70, 1970, с. 43—51.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.** Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1972. 351 с.
- Бенеславский С. И., Герман-Галкина А. С.** Разработка технологии производства глинозема из бокситов Боксонского месторождения.— В кн.: Труды Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1958. Вып. 12. Иркутск, с. 120—136.
- Бергер А. С., Болдырев В. В., Коцупало Н. П., Лапухова Е. С., Пушнякова В. А., Юсупов Т. С.** Исследование процесса механохимической активации лепидолита.— Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 851—854.
- Бетехтин А. Г.** Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1956. 359 с.
- Болдырев В. В.** О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 6, с. 1411—1421.
- Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г.** Механохимия твердых неорганических веществ.— Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 10, с. 1835—1857.
- Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Логвиненко А. Т. и др.** Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, 1977, с. 5—10.
- Браун Г.** Рентгеновские методы и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 599 с.
- Бриндли Г. В.** Дифракция рентгеновских лучей от слоистых решеток, состоящих из беспорядочно смещенных слоев.— В кн.: Рентгеновские методы и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965, с. 507—527.
- Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф.** Структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- Булах А. Г.** Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 144 с.
- Бурксер Е. С., Бауман А. М., Гернет Е. В.** Опыты выделения лития из урчуганских и уральских лепидолитов. Киев: Укргиредмет, 1933.
- Бутягин П. Ю.** Кинетика и природа механохимических реакций.— Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 11, с. 1935—1960.
- Бушув Л. П.** О конструировании и применении планетарных центробежных мельниц.— Изв. вузов. Горный ж., 1960, № 2, с. 17—20.
- Вертушков Г. Н., Вдовин В. Н.** Физические и химические свойства и определитель минералов по внешним признакам. Свердловск, 1970. 172 с.

- Власов В. В., Ремизникова В. И.** О взаимодействии глинистых минералов и некоторых силикатов со щелочами.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 6. М., 1967, с. 122—128.
- Вртанесян С. Г.** Авт. свид. № 233638, 12 7/20, 1966.— Бюл. изобр., 1969, № 3, с. 20.
- Вяхирев Н. П.** Промежуточные формы в непрерывном ряду аморфное вещество — каолинит.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 5. М., 1966, с. 128—133.
- Гинзбург А. И., Берхин С. И.** О составе и химической конституции литиевых слюд.— В кн.: Труды Минералогического музея АН СССР. Вып. 5. М., 1953, с. 90—133.
- Гинзбург Д. М., Гиллер М. Е., Бобошко М. Я., Овсиенко П. Я., Гольдербитер М. С., Лизунов Е. В., Манжара В. Д.** Авт. свид. № 309904, СО1 f/74, 1968.— Бюл. изобр. 1971, № 23, с. 68.
- Годовиков А. А.** Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.
- Голосов С. И.** Авт. свид. № 101874, ВО2с, 1954.— Бюл. изобр., 1955, № 11, с. 123.
- Голосов С. И., Молчанов В. И.** Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск: Наука, 1966, с. 5—25.
- Горячева Т. В., Игнатьев О. С.** Разложение лепидолита щелочно-известковыми растворами в автоклаве.— В кн.: Химическая технология и металлургия легких и редких металлов. Вып. 2. Апатиты, 1970, с. 74—79.
- Грим Р. Г.** Минералогия глин. М.: ИЛ, 1959. 452 с.
- Дриц В. А.** Природа нарушений упорядоченности в структурах некоторых слоистых силикатов.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 5. М., 1966, с. 94—104.
- Дьяконов Ю. С.** О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюд и монтмориллонитов.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 3. М., 1963, с. 85—106.
- Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н.** К вопросу о структуре и адсорбционных свойствах цеолита Ж.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 2, с. 419—422.
- Жирнов Е. Н.** Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, и их классификация.— В кн.: Физико-химические исследования механически активированных веществ. Новосибирск, 1975, с. 3—12.
- Журкова З. А.** Химическое обогащение высококремнистых бокситов Северо-Онежского месторождения.— В кн.: Труды ВИМС. Вып. 4. М., 1972, с. 11—16.
- Журкова З. А., Солнцев Б. П., Умнова Е. Г.** Фазовые превращения минералов в процессе химического обогащения Северо-Онежского боксита.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 2, с. 139—141.
- Звягин Б. Б.** К теории полиморфизма минералов из двухэтажных каолинитоподобных слоев.— Кристаллография, 1962, т. 7, № 1, с. 22—28.
- Запольский А. К., Сажин В. С., Гладушко Л. В., Царенко Г. И., Тищенко А. Г., Хвастухин Ю. И.** Авт. свид. № 228011, СО7 7/26, 1967.— Бюл. изобр., 1974, № 27, с. 163.
- Земятченский П. А.** К вопросу о химических изменениях каолинита при высокотемпературных.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1924, т. II, с. 499—500.
- Иванова В. П.** Хлориты.— В кн.: Труды ИГН АН СССР. Вып. 120. М., 1949, № 35, с. 56—61.
- Иванова В. П., Корнилов Н. А.** О влиянии степени дисперсности минералов группы серпентина и хлорита на их термическую характеристику.— В кн.: Труды ВСЕГЕИ. Нов. серия. Л., 1963, т. 96, № 3, с. 187—200.

- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 400 с.
- Исмаатов Х. Р., Каримов Р. З., Мукимов Д. С. Авт. свид. № 237847. СО1 f 7/20, 1967.— Бюл. изобр., 1974а, № 27, с. 150.
- Исмаатов Х. Р., Каримов Р. З., Абдуллаев А. Б., Газиев А. И. Сернокислый алюминий — из местного сырья.— Узбекский хим. ж., 1974б, № 3, с. 68—70.
- Калинина А. М. Высокотемпературные превращения синтетического каолинита.— Ж. неорг. химии, 1963, т. 8, вып. 12, с. 2675—2683.
- Калинина А. М. О связи между структурой и характером термических превращений различных соединений окиси алюминия.— В кн.: Химия и технология глинозема. Новосибирск: Наука, 1971, с. 360—369.
- Келлер Э. К., Леонов А. И. О существовании каолинитового ангидрида.— Докл. АН СССР, 1953, т. 91, № 3, с. 545—548.
- Кеpezинскас К. Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. Новосибирск: Наука, 1965. 135 с.
- Ковалев Г. А. Рентгеновское исследование железисто-магнезиальных хлоритов.— Кристаллография, 1956, т. 5, с. 259—268.
- Корнева Т. А., Лапухова Е. С., Юсупов Т. С. Термические особенности каолинита, подвергнутого сверхтонкому измельчению.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 3, с. 711—714.
- Коростышевский Н. Б., Архипова Г. П. Вскрытие лепидолита спеканием с сульфатом калия.— В кн.: Труды ВНИИ золота и редких металлов. Вып. 22. Магадан, 1963, с. 489—498.
- Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М.: Металлургия, 1964. 352 с.
- Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Комплексное использование низкокачественных бокситов. М.: Металлургия, 1972.
- Лapidес И. Л., Васильев Е. К. К вопросу о термических превращениях слюд.— В кн.: Тезисы докладов VII Всес. совещ. по рентгенографии минерального сырья. Львов, 1977, ч. 2, с. 53—54.
- Лапухова Е. С. Метод обогащения низкокачественных бокситов на основе их механохимической активации при сверхтонком диспергировании.— В кн.: Методика и методология геологических и геофизических исследований в Сибири. Новосибирск, 1975, с. 122—129.
- Лапухова Е. С., Юсупов Т. С. Сверхтонкое измельчение как метод интенсификации термохимического обогащения высококремнистых бокситов и каолинитов.— В кн.: Тезисы докладов Республиканской конференции «Физико-химические основы переработки минерального сырья Киргизии». Фрунзе, 1975, с. 45—46.
- Лапухова Е. С., Столповская В. Н., Юсупов Т. С. Химические и структурные особенности механически активированного каолинита.— Изв. СО АН СССР, 1977, № 9. Серия хим. наук., вып. 4, с. 110—115.
- Лапухова Е. С., Григорьева Т. Н., Столповская В. Н., Юсупов Т. С. Изучение деструкции лепидолита под действием механической активации.— В кн.: Рентгенография и спектроскопия минералов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 49—59.
- Лапухова Е. С., Кириллова Е. А., Королева С. М., Архипенко Д. К., Юсупов Т. С. Механическая активация бокситов сложного состава.— В кн.: Тезисы докладов IV Всес. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Иркутск, 1973, с. 237—238.
- Лайнер А. И. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1961. 620 с.
- Лсбедев В. И. О процессах, протекающих в каолине при его обжиге.— Вестн. Ленинградского гос. ун-та. Серия геол., 1956, № 24, с. 24—36.
- Лейтейзен М. Г. К теории процесса обескремнивания.— Легкие металлы, 1936, № 10.
- Мдивнишвили О. М., Вяхирев Н. П., Уридия Н. Я. Структурное и физико-химическое изучение продуктов кислотной обработки глины.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 8. М., 1971, с. 81—89.

- Менжерес Л. Т., Бергер А. С.** О термическом разложении железистого лепидолита.— Изв. СО АН СССР, 1971, № 14. Серия хим. наук, вып. 6, с. 96—102.
- Менжерес Л. Т., Бергер А. С.** О химизме процессов спекания железистого лепидолита с солями кальция.— Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 1, с. 20—23.
- Менжерес Л. Т., Бергер А. С., Порошина И. А.** О химизме взаимодействия железистого лепидолита с карбонатом кальция при температурах спекания.— Изв. СО АН СССР, 1972, № 7. Серия хим. наук, вып. 3, с. 147—150.
- Минералы.** Справочник. Т. 3. Вып. I/Под ред. Ф. В. Чухрова, М.: Наука, 1967.
- Михеев Б. И., Стулов В. И.** О продуктах высокотемпературного нагревания слоистых силикатов.— Зап. ВМО, 1955, серия 2, вып. 1, № 84, с. 3—29.
- Обогащение бокситов/Под ред. М. Л. Воловой.** М.: Недра, 1978.
- Овчинников В. Н., Масалович А. М.** Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области.— В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 200—205.
- Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В., Набойщикова Т. Ф., Ковда Г. А., Шелкова С. А., Алексеева Р. Н., Маковецкая М. А.** Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 200 с.
- Патент Великобритании, № 934447, кл. 1 (2 CO1d), 21.08.1963.**
- Патент Великобритании, № 935217, COd, 28.08.1963.**
- Патент США, № 3032389, 1962.**
- Патент США, № 3112170, кл. 23—33, 26.11.1963.**
- Патент Франции, № 1334411, 1963.**
- Патент ФРГ, № 1229054, 24.11.1966.**
- Петерс К.** Механохимические реакции.— В кн.: Труды Европейского совещания по измельчению. М.: Госстройиздат, 1966, с. 80—103.
- Пилюя Г. О., Вальяшихина Е. П.** Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита.— В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970, с. 131—206.
- Поваренных А. С.** Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 548 с.
- Пономарева Т. М., Бергер А. С., Томилов Н. П.** О природе натриевых гидроаллосиликатных гелей.— Коллоидный ж., 1975, т. 35, № 5, с. 1006—1009.
- Плющев В. Е., Степин Б. Д.** Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 407 с.
- Рождественская И. В., Франк-Каменецкий В. А.** Современные представления о структуре слюд.— В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л.: Наука, 1976, с. 3—17.
- Русько Ю. А.** Каолинизация и каолины Украинского щита. Киев: Наукова думка, 1976. 160 с.
- Сажин В. С., Запольский А. К., Гиллер М. Е., Гольдербитер М. С.** Авт. свид. № 223804, CO1f, 7/74, 1967.— Бюл. изобр., 1974, № 3, с. 20.
- Сажин В. С., Запольский А. К., Гиллер М. Е., Гольдербитер М. С., Бобошко Б. Я.** Авт. свид. № 273809, CO1f, 7/74, 1968.— Бюл. изобр., 1974, № 27, с. 164.
- Сажин В. С., Запольский А. К., Гиллер М. Е., Гольдербитер М. С.** Авт. свид. № 284776, CO1f, 7/74, 1968.— Бюл. изобр., 1974, № 31, с. 178.
- Сажин В. С., Запольский А. К., Федоритенко Н. И., Хвастухин Ю. И., Гиллер М. Е., Бобошко Б. Я., Когута Н. К., Овсиенко П. Я.** Авт. свид. № 326852. CO1f, 7/74, 1969.— Бюл. изобр., 1972, № 7, с. 238.
- Сальдау П. Я., Жирнова Н. А., Клибинская Э. Л.** Физико-химические исследования природы реакций, происходящих в каолине при его на-

- гревании в пределах температуры обжига фарфоров.— В кн.: Керамический сборник, № 4, 1939, с. 24—32.
- Самойлов Я. В.** О химическом строении каолина.— Изв. АН, Петроград, 1914, серия 6, т. 7, № 11.
- Скобеев И. К.** К вопросу извлечения глинозема из низкокачественных бокситов.— В кн.: Труды Иркутского политехнического ин-та. Вып. 19. Иркутск, 1963, с. 218—228.
- Скобеев И. К.** К вопросу извлечения глинозема из высококремнистого алюминиевого сырья Восточной Сибири.— В кн.: Сырьевые ресурсы легких металлов Восточной Сибири. Вып. 13. М., 1958, с. 225—262.
- Соболев В. С.** Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949. 331 с.
- Станишева Г., Стефанов Д., Пулиев Х.** Изследване на термичните свойства на някои магнезиви хлорити.— Списание на Българското геол. дружество, 1970, т. 31, № 2, с. 209—220.
- Стубичан В., Рой Р.** Изоморфные замещения и инфракрасные спектры слоистых силикатов.— В кн.: Физика минералов. М.: Мир, 1964, с. 364—402.
- Устинова О. А.** Условия промышленного освоения бокситообразных пород Боксонского месторождения.— В кн.: Сырьевые ресурсы легких металлов Восточной Сибири. Вып. 12. Иркутск, 1958, с. 65—70.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.** Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 7. М., 1970, с. 166—174.
- Хазанов Е. И., Бессонова А. С., Хлюпина А. Ф.** Комплексная переработка высокожелезистых кремнистых бокситов спеканием двухкомпонентной шихты в присутствии восстановителя.— В кн.: Сырьевые ресурсы легких металлов Восточной Сибири. Вып. 13. Иркутск, 1958, с. 226—231.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов.** /Под ред. А. К. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. 368 с.
- Хитаров Н. И., Колонин Г. Р.** О переходе редких щелочных элементов из альбитизированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 133—135.
- Ходаков Г. С.** Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 380 с.
- Цветков А. И., Вальяншихина Е. П.** Материалы по термическому исследованию минералов.— В кн.: Труды ИГЕМ АН СССР. Вып. 3. М., 1956, с. 107—115.
- Черняк А. С.** Химическое обогащение руд. М., Недра, 1976. 295 с.
- Шварцман Б. Х.** Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья.— Цветметинформация, 1964.
- Шершнева Т. А., Новолодская А. А., Ткачева З. С., Ворсина И. А., Яковлев Л. К.** Спекание бокситов с восстановителем.— В кн.: Материалы заседания секции легких металлов НТС МЦМ СССР. Павлодар, 1976, с. 137—149.
- Шрадер Р.** Механохимия твердых тел.— В кн.: Наука и человечество. М.: Знание, 1969, с. 371—385.
- Щербакова М. Я., Лапухова Е. С., Юсупов Т. С., Истомин В. Е.** Изучение механически активированных слоистых силикатов методом ЭПР.— Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 3, с. 714—717.
- Эйтель В.** Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1962. 1056 с.
- Юсупов Т. С., Лапухова Е. С.** Влияние сверхтонкого измельчения и механической активации на термохимическое обогащение бокситов.— В кн.: Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975, с. 87—98.
- Юсупов Т. С., Лапухова Е. С., Корнева Т. А.** О некоторых физико-химических процессах механической активации минералов. Banické Listy, Memoriadne číslo, Kosice, 1976, с. 284—294.

- Осупов Т. С., Молчанов В. И., Кириллова Е. А., Корнева Т. А., Лапухова Е. С.** К вопросу обогащения бокситов Боксонского месторождения.— В кн.: Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1976, с. 74—86.
- Юхневич Г. В.** Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
- Barta R.** Zmeny kaoliny palenin.— Silikaty, 1959, v. 3, p. 3.
- Bates T. F., Hinckley D. N.** Progress Report 1958—1959. The Pensilv. State Univ., 1959.
- Borhert W., Keidel I.** Beitrage zur Reactionfähigkeit der Silikate bei niedrigen Temperatur.— Heidelberger Beitrage zum Mineralogie und Petrographie, 1947, № 1.
- Brindley W. F., Grim R. E.** High temperature thermal effects of clay and related minerals.— Am. Min., 1951, v. 36, p. 182—201.
- Brindley G. W., Nakahira M. J.** The kaolinite-mullit reaction series: I. A study of outstanding problems. II. Metakaolinit. III. The High—temperature phases.— J. Amer. Ceram. Soc., 1959, v. 42, p. 7.
- Cícel B., Novak J., Pivovarnicek F.** Rozpustanie montmorillonitu HCl a meznosti jeho pouzitiapri studiu aktivacie.— Silikaty, 1965, v. 9, n. 2.
- Fahy R.** Interkristalline quellung und Farbstoff—adsorption sänerbehandelter Montmorillonite.— Koll. Z. und Z. für Polimer, 1963, B: 187, H. 2.
- Foster M. D.** Interpretation of the composition and Classification of the Chlorites.— Geol. Sur. Prof. Paper, 1962, 414 A.
- Glass H.** High temperature phases from kaolinite and halloysite.— Amer. Min., 1954, v. 39, N 3—4, p. 193—198.
- Gregg S. I.** A study of the effect of the grinding of kaolinite by DTA.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, v. 54, N 5, p. 257—268.
- Hinckley D. N.** Variability in "Cristallinity" values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgis and South Carolins.— Clay and Clay Miner., 1963, v. 13, p. 229—235.
- Hyd R. W., Margolin S. V** Canadien Patents N 951872, 1974, v. 102, N 31, p. 6.
- Insley H., Ewell R. H.** Thermal behavior of the kaolin minerals.— J. Res. Natl. Bur. Standards, 1935, v. 14, p. 115.
- Känzig W., Cohen M. N.** Paramagnetic resonance of oxygen on Alkali halids.— Phys. Rev. Lett., 1959, v. 3, p. 509—510.
- Köhler E., Hoffman B., Schrader R., Fröhaut K.** Über den Einflub der Mahlung auf Kaolin und Bentonit.— Ber. Dt. Ceram. Ges., 1960, Bd 37, S. 493—503.
- Le Chatelier R.** De l'action de la chaleur sur les argiles.— Bul. Soc. France Miner., 1887, v. 40, p. 201—204.
- Mackenzie R. C.** The Differential thermal investigation of Clays.— Miner. Soc., London, 1957.
- Moenke H.** Mineralspektren, N 6. Berlin: Akademie Verlag, 1966, N 6, S. 119.
- Roy R.** Decomposition and resynthesis of the micas.— Amer. Ceram. Soc., 1949, v. 32, p. 202—209.
- Roy R., Osborn E. F.** The System Metasilicate Lithium — Spodumen —

- Silica.— J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, N 6, p. 2086—2095.
- Roy R., Roy D. M., Francis E. F.** New Data on Thermal decomposition of Kaolinite and Halloysite.— J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, N 6.
- Sahama T.** Infrared Adsorption of Nepheline.— Bul. Comm. Geol. Finlande, 1965, v. 38, N 218, p. 107—117.
- Sabatier G.** Effect of partial size of Chlorites on DTA curves.— Bul. Soc. Franc. Miner., 1950, v. 73, p. 43—48.
- Sabatier G.** Le mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyx thermique differentielle. Part 1—2. — Bul. Soc. France Min. et Cryst., 1954, v. 77, N 4—6, 73.
- Schrader R., Kutzer H., Hoffmann B.** Uber der mechanische Aktivierung von Kaolinit.— Tonind. Zeit., 1970, Bd 94, N 10, S. 410—416.
- Shaw B. T.** The Nature of colloidal clay as revealed by the electron microscope.— J. Phys. Chem., 1942, v. 46, p. 1032—1043.
- Takahashi H.** Wet grinding on kaolin minerals.— Bul. Chem. Soc. Jap., 1959, v. 32, p. 235—254.
- Tuddenham W. M., Lyon R. J. P.** Relation of Infrared spectra and Chemical Analysis for some Chlorites and related Minerals.— Anal. Chem., 1959, N 3, p. 377—380.
- Weeks R. A., Abraham M.** Electron spin resonance of Irradiated Quarts: Atomic Hydrogen.— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 68—71.
- Wiegmann I., Kranz G.** Einige Beobachtungen uber die Veranderungen des Kaolinitis beim Mahlen.— Silikattechnik, 1957, Bd 8, N 12.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
<i>Введение</i>	5
Глава 1. Структура слоистых силикатов (краткие сведения)	7
Структура каолинита	8
Структура лепидолита	10
Структура хлорита	13
Глава 2. Механохимическая активация каолинита	15
Аппаратурное оформление процесса механической активации каолинита	16
Структурные изменения каолинита в процессе механической активации	18
Реакционная способность активированного каолинита	
Взаимодействие с серной кислотой	26
Взаимодействие с гидроксидом натрия	30
Фазовые превращения при нагревании	33
Термохимическое обогащение активированного каолинита	38
Глава 3. Механохимическая активация лепидолита	42
Структурные изменения лепидолита в процессе механической активации	—
Фазовые превращения при нагревании	48
Реакционная способность активированного лепидолита	
Взаимодействие с растворами минеральных кислот	54
Взаимодействие с раствором гидроксида натрия	56
Спекание с оксидом и карбонатом кальция	59
Глава 4. Механическая активация хлорита	62
Структурные изменения хлорита в процессе механической активации	—
Фазовые превращения при нагревании	68
Реакционная способность активированного хлорита	71
Взаимодействие с раствором серной кислоты	—
Взаимодействие с раствором гидроксида натрия	72
<i>Заключение</i>	74
<i>Литература</i>	80

*Екатерина Сергеевна Лаптева,
Талгат Сунгатуллович Юсупов,
Анна Сергеевна Бергер*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ
СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ
В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

Ответственный редактор
Дмитрий Валентинович Калинин

Утверждено к печати Институтом геологии
и геофизики СО АН СССР

Редактор издательства *Н. Г. Рязанова.*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина.*
Технический редактор *Н. М. Бурлаченко.*
Корректоры *А. В. Пименов, О. Ю. Ашмарина.*

ИБ № 10819

Сдано в набор 12.09.80. Подписано к печати 21.08.81.
МН-05592. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать. Усл. печ л. 5,5. Усл. кр.-отт. 5,9. Уч.-изд. л. 5,9.
Тираж 1000 экз. Заказ 969. Цена 90 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99,
Советская, 18.
Типография издательства «Советская Сибирь». 630048, Новосибирск, 48
Немировича-Данченко, 107.